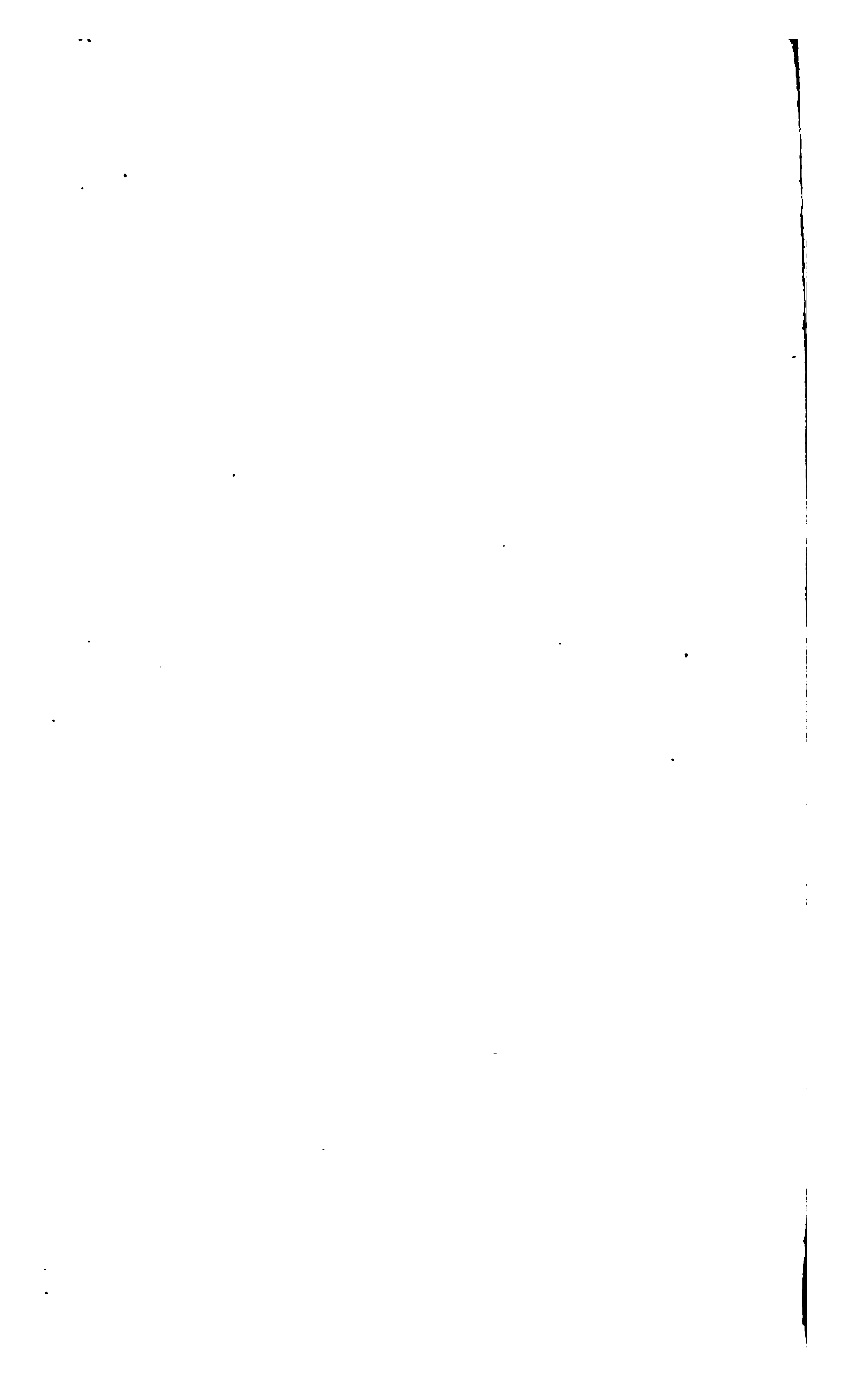




Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie

und

Toxicologie

von

Med.-Rath Dr. Wiggers und **Dr. A. Husemann,**

Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

8. Jahrgang. 1873.

(Der ganzen Reihe dreiunddreissigster Jahrgang).

Göttingen,

Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.

1874.

Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für" anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Jahresberichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein C das Atom =75,12 vom Kohlenstoff, ein H das Atom = 6,24 und ein H das Aequivalent =12,48 vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf das des Sauerstoffs =100,000 bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämmtliche Jahresberichte völlig consequent zu bleiben.

W.

Literatur

für

Pharmacognosie und Pharmacie

1873.

1. Pharmacopoeia of the United States of America. Fifth decennial Revision. Philadelphia 1873. J. B. Lippincott et C.
2. Pharmacopoeia of the University College Hospital. Published by the Authority of the medical Committée. Edited by W. Martindale. London 1873.
3. Pharmacopoeia of the Hospital for Diseases of the Throat, based on the British Pharmacopoeia 1867. Edited by Mackenzie. London 1873. Simpkin, Marshall et C.
4. B. Hirsch: Die Pharmacopoea germanica, verglichen mit den jüngsten Ausgaben der Pharmacopoea borussica, dem Schacht'schen Supplement etc. Berlin 1873 bei Decker.
5. W. H. Mielck & J. B. Mielck: Der Inhalt der Pharmacopoea germanica, des Supplementum hamburgense 1868, der Pharmacopoea borussica Ed. VII. und des Codex medicamentarius Hamburgensis Ed. III. vergleichend zusammengestellt. Hamburg 1873 Bei Gräfe.
6. Schlickum: Taschen-Pharmacopoea germanica mit Uebersetzung des Textes und Hülfstabellen. Leipzig 1874. Bei Günther.
7. Schlickum: Taschenbuch der pharmaceutischen Receptur und Defectur. Mit zahlreichen Holzschnitten. Leipzig 1874. Bei Günther.
8. Müller: Taschen-Pharmacopoe. Ein Auszug aus der Pharmacopoea germanica, enthaltend sämmtliche Bereitungs-Angaben der chemischen und pharmaceutischen Präparate. Bunzlau 1873. Bei Müller.
9. Duflos: Die in der Deutshen Reichs-Pharmacopoe aufgenommenen chemischen Präparate, deren Erkennung und Prüfung auf Echtheit und Güte. Breslau und Leipzig 1873. Bei F. Hirt & Sohn.
10. Hager: Manuale pharmaceuticum s. Promptuarium, quo et praecepta notatu digna Pharmacopoearum variarum et ea, quae ad paranda Medicamenta in Pharmacopoeas usitatas non recepta sunt atque etiam complura adjumenta et subsidia Operis pharmaceutici continentur. Editio quarta. Lipsiae 1873. Sumptibus Günther.
11. Schmidt & Wolfrum: Practische Anleitung zur chemischen Prüfung der in der Pharmacopoea germanica enthaltenen Arzneistoffe und chemisch-pharmaceutischen Präparate etc. Augsburg 1873. Bei Rieger
12. Bichele: Deutsche Miniatur-Pharmacopoe. Vollständiger Inhalt der deutschen Pharmacopoe, mit Berechnung sämmtlicher Vorschriften auf ein bestimmtes Gewicht, sowie Angabe der Bereitungsweise, der Verunreinigungen und der Ausbeute der chemischen Präparate. Eichstädt und Stuttgart 1873. Bei Krull.
13. Bichele: Anleitung zur Erkennung und genauen Prüfung aller in der deutschen Pharmacopoe aufgenommen Stoffe. Zugleich als Leitfaden bei den Apotheken Visitationen. Eichstädt 1873. Bei Krull.

14. Brunnengräber: Uebersicht der Abweichungen zwischen den Vorschriften der Pharmacopoea germanica und der Pharmacopoea hannoverana. Rostock 1873. Bei Kuhn.
15. Höfler: Vergleichende Uebersicht der Pharmacopoea germanica und der Pharmacopoea für das Königreich Baiern von 1859. Nürnberg 1873. Bei Korn.
16. Zapp & Richter: Anweisung zur Prüfung und Aufbewahrung der Arzneimittel. Vierte auf Grund der Pharmacopoea germanica neu bearbeitete und vermehrte Ausgabe. Köln 1873.
17. Wolf: Die Einrichtung, Verwaltung und Revision der Apotheken in den deutschen Bundesstaaten, nebst einer systematischen Zusammenstellung der das Apothekenwesen betreffenden, in Preussen, Baiern, Sachsen, Württemberg, Baden, Hessen und Meklenburg-Schwerin erlassenen Gesetze, Verordnungen und Ministerial-Verfügungen, sowie Anleitung zur Prüfung der Arzneimittel auf Grund der Pharmacopoea germanica. Berlin 1873 bei Maruchke & Berendt.
18. N. N. . . Verzeichniss der durch die Pharmacopoea germanica, der Pharmacopoea borussica und den Schacht'schen Supplemente gegenüber eingeführten wesentlichen Aenderungen und Neuerungen. Speciell für Aerzte zusammengestellt. Guben 1873. Bei Berger.
19. Series medicaminum. Sammlung der in den deutschen Staaten vorgeschriebenen Verzeichnisse derjenigen Arzneimittel, welche vorräthig gehalten werden müssen. Nebst Verzeichniss aller von der Pharmacopoea germanica recipirten Arzneimittel in Beziehung zu Tab. B und C derselben Pharmacopoe. Ein Hülfsmittel bei Revisionen der Apotheken. Berlin 1873. Bei Springer.
20. C. O. Harz: Vollständiges Wörterbuch der Pharmacopoea germanica für angehende Aerzte und Apotheker. Leipzig 1873. Bei H. Schulze.
21. Lindenborn (Apotheker): Reichs-Tax-Auszug in Tabellenform zum handschriftlichen Eintragen der Preise nach jeder amtlichen Arzneitaxe des deutschen Reichs eingerichtet. Für 3 Gr. beim Verf. in Daaden bei Betzdorf a./d. Sieg zu haben.
22. Höfler: Tafeln für die pharmaceutische Medicin und für das pharmaceutische Laboratorium. Nach der Pharmacopoea germanica zusammengestellt. Nürnberg 1873 bei Korn.
23. Schwabe: Kleines medicinisches Taschen-Wörterbuch oder Erklärung von über 1000 in medicinischen Werken am häufigtsen vorkommenden Fremdwörtern. Leipzig 1873.
24. I. G. Glässner: General-Catalog für Apotheker, enthaltend die Namen der sämmtlichen Arzneistoffe der Pharmacopoea germanica, sowie deren Synonyma mit Bezeichnung der Standorte in der Officin, dem Arzneikeller, auf der Materialkammer, dem Kräuterboden etc. 5. Auflage. Cassel 1873 bei Hotop.
25. Sedlitzky: General-Inventarium sämmtlicher Arzneistoffe mit Bezeichnung der Standorte in der Officin, Keller etc. Zugleich auch ein Hand-Wörterbuch der chemisch-pharmacognostischen Nomenklaturen alter und neuer Zeit. Wien 1873.
26. Prüfungs-Ordnung, die alte und die neue für Aerzte und Apotheker und die Nothwendigkeit einer Aenderung derselben. Nördlingen 1873 bei Beck.
27. Heppe: Vademecum des practischen Chemikers. Sammlung älterer und neuester Tabellen, Formeln und Zahlen aus dem Gebiete der Chemie, Physik, und Technologie. Leipzig bei Kollmann.
28. G. Hill: Pharmaceutisch-technisches Manuale. Anleitung zur verbesserten Darstellung vieler officiellen und zur Bereitung aller nicht officiellen pharmaceutischen Composita, so wie zum richtigen Betriebe der pharmaceutischen Neben-Industrie. Troppau 1873. Im Selbstverlage.
29. Schult: Handbog for Pharmaceuter, utarbeidet med saerligt hensga till de skandinaviske Pharmacopoea. Christiania 1873 bei Cammermeyer.

30. Krotky: Handbuch über das Militair-Medicamentenwesen. Im Selbstverlage: Garnison-Spitals Apotheke in Pest.
31. Griffiths: Notes on the Pharmacopoeial Preparations, specially arranged for the Use of Students preparing for Examination. London 1873, Bailliere, Tindall etc.
32. Sweringen: Pharmaceutical Lexicon. A. Dictionary of pharmaceutical Science. Philadelphia 1873. Lindsay & Blakiston.
33. Attfield: Chemistry general, medical and pharmaceutical, including the Chemistry of the U. S. Pharmacopoeia. 5 Ed. Philadelphia 1873.
34. Proctor: Lectures on practical Pharmacy at the College of Medicine, Newcastle – upon – Tyne. London 1873. I. & A. Churchill.
35. F. Hoffmann: Manual of Chemical Analysis as applied to the Examination of medicinal Chemicals. A. Guide for the Determination of their Identity and Quality, and for the Detection of Impurities and Adultérations. New York 1873. D. Appleton etc.
36. Soubeiran: Traité de Pharmacie. 8 Édition par Regnauld. Paris 1873. Chez Mahon.
37. Duflos: Handbuch der angewandten gerichtlich chemischen Analyse der chemischen Gifte etc. Zweiter Ergänzungsband zum chemischen Apothekerbuche. Breslau & Leipzig 1873.
38. Flückiger: Grundlagen der pharmaceutischen Waarenkunde. Einleitung in das Studium der Pharmacognosie. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Schaffhausen 1873. Bei Brodtmann.
39. Flückiger: Die Frankfurter Liste. Beitrag zur mittelalterlichen Geschichte der Pharmacie bei Gelegenheit der Pharmacopoea germanica. Halle 1873. Waisenhaus-Buchhandlung.
40. H Drury: The useful Plants of Jndia. With notices of their chief Value in Commerce, Medicine and Arts. London 1873. Allen etc.
41. Rodin: Les Plantes médicinales et usuelles de nos Champs, Jardins, Forests. Ornede 117 Vignettes. Paris 1873. Rothschild.
42. Pollock: A botanical Jndex to all the medicinal Plants, Barks, Roots. Seeds ond Flowers usually kept by Druggists in alphabetical Order, New-York 1873. Allan Pollock.
43. H. Marks: Botanical Companion to the British Pharmacopoeia. Dublin 1873 Fannin etc.
44. Jäger: der Apothekergarten. Cultur und Behandlung der in Deutschland zu ziehenden medicinischen Pflanzen. 2. Aufl. Hannover 1873. Bei Cohen & Risch.
45. Thomé: Lehrbuch der Zoologie für Gymnasien, Realschulen, pharmaceutische Institute. Mit 544 verschiedenen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1873. Vieweg & Sohn.
46. Soubeiran & Dabry de Thiersaint: La Matiere médicale des Chinois. Paris 1873. Chex G. Masson.
47. Patrouillard: Des Aconits et de l'Aconitine, Paris 1873.
48. Fleischer: Die Titrirmethode als selbstständige quantitative Analyse. Leipzig 1871. Bei Barth
49. List: Studien zur Statistik der Wassers. Ein Beitrag zur periodischen Veränderung der Quell- und Flusswasser in Untersuchungen der Wasser von Neustadt an der Haardt. Heidelberg 1872. Bei Winter.
50. Ficher: das Trinkwasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung, unter besonderer Berücksichtigung der Brunnenwasser Hannovers Hannover 1873. Bei Hahn.
51. Hirsch: Die Fabrikation der künstlichen Mineralwasser und anderer moussirender Getränke. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Separat-Abdruck aus Muspratt-Kerl's technischer Chemie. Braunschweig 1873. Bei Schwetsckke & Sohn (M. Bruhn).
52. Mayer: Lehrbuch der Gährungschemie. In 11 Vorlesungen etc. Heidelberg 1873. Bei Winter.

53. Donath: Monographie der Alkohol-Gährung als Einleitung in das Studium der Gährungs-Technik. Brünn 1874 Bei Winckler.
54. Fischern: Practische Alkoholometrie. Tafeln zur Verwandlung der Litermaasse weingeistiger Flüssigkeiten in Gewichte und zur Verwandlung der Gewichte in Litermaasse etc Auf Grundlage des neuen metrischen Gewichtsystems. Dresden 1872.
55. E. Hahn: die wichtigsten der bis jetzt bekannten Geheimmittel und Specialitäten, mit Angabe ihrer Zusammensetzung und ihres Werthes. Berlin 1873. Bei Springer.
56. v. Schroff: Die Arzneiwaaren auf der Welt-Ausstellung in Wien 1873. Wien, K. K. Hof- und Staatsdruckerei.
57. A. Husemann: Neue chemische Untersuchung der Heilquellen von Tarasp im Unterengadin. Speier 1873. Bei Kranzbühler.
58. Grün: Ueber Nahrungs- und Genussmittel. Zur Culturgeschichte des 19. Jahrhunderts. Nebst practischen Bemerkungen über Fleischextract. Wien 1873. Bei O. Maas.
59. Nativelle: Recherches sur la Digitale. Decouverte de la Digitaline crystallisée. Paris 1872. Chez Henninger.
60. Collins: Report on the Caoutchouc of Commerce; being Information on the Plants yielding it, their geographical Distribution, climatic Conditions, and the Possibility of their Cultivation and Acclimation in Jndia With a Memorandum on the same Subject by Dr. Brandis. London 1872.
61. Wurtz: Report fait á la Societé de Pharmacie sur la Propylamine. Paris 1873. Chez Riviere.
62. Proceedings of the Vermont Pharmaceutical Association at the third annual Meeting.
63. Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the twentieth annual Meeting 1872 held in Cleveland, Ohio. Philadelphia 1873. Shermann etc.
64. Ninth annual Report of the Alumni Association of the Philadelphia College of Pharmacy. 1873.
65. Second annual Report of the Alumni Association of the College of Pharmacy of the City of New York 1873.
66. Wilder: Jndex to the american Journal of Pharmacy from its Commencement, December 1852, to November 1870 inclusive. Philadelphia 1873. Merrichew & Son.
67. Rowell: American Newpapers Directory, Containing accurate Lists of all the Newpapers and Periodicals in the United States and Territories, and the Dominion of Canada and British Colonies of North America. New York 1873 Rowell etc.
68. Year-Book of Pharmacy and Transactions of the British Pharmaceutical Conference. London 1872.
69 H. Wood: A Year-Book of Therapeutics, Pharmacy and allied Sciences. New York 1873.
70. Mehu: Annuaire pharmaceutique, fondé par O. Reveil & C. Parisel. XI Année. Paris 1873. Chez Bailliere.
71. Hansen: Ny pharmaceutisk Tidende. 5 Aarg. Kopenhagen 1873. Hagerup.
72. Pharmaceutischer Kalender für 1874. Berlin bei J. Springer.
73. Pharmaceutischer Kalender für 1874 von Klinger. Wien bei Fromme.
74. Pharmaceutischer Kalender für das deutsche Reich auf das Jahr 1874. Mit einer Beilage: Pharmaceutisches Jahrbuch, enthaltend: amtliche Verordnungen und Erlasse, Apotheker-Verzeichnisse. Berlin bei J. Springer.
75. Roucher: Du Corps des Pharmaciens militaires, son Role dans les Etablissements hospitaliers aux Armées actives et près de l'administration superieure de la Guerre. Paris 1873. Bailliere.
76. P. Phöbus: Beiträge zur Würdigung der heutigen Lebensverhältnisse

der Pharmacie für Aerzte und Apotheker, für Staatsmänner und Volksvertreter. 2. Ausgabe. Giessen 1873 bei Ricker.
77. Th. Husemann: Handbuch der gesammten Arzneimittellehre. Mit besonderer Rücksichtnahme auf die Pharmacopoe des deutschen Reiches. 1. Band. Berlin 1874. Bei J. Springer.
78. Köhler: die lokale Anästhesirung durch Saponin. Halle 1873.

Von den hier für die Pharmacognosie und Pharmacie ausgewählten literarischen Erscheinungen des Jahres 1873 sind mir die unter Nro. 1; 4; 6: 7; 9; 56; 76 und 77 genannten Werke zu einer Beurtheilung freundlichst zugesandt worden, welche Ref. daher hier in planmässiger Allgemeinheit und Kürze zunächst folgen lässt:

A. Die unter Nro. 1 aufgeführte Pharmacopoea of the United States of America ist ein sehr nettes, bequemes und typographisch vortrefflich ausgestattetes Buch in Klein-Octav und von 383 Seiten, über dessen Inhalt uns Deutschen jedoch eigentlich kein competentes Urtheil zusteht, indem dasselbe vielseitige Ansprüche von Seiten der amerikanischen Aerzte und Einwohner zu erfüllen hat, die von den unsrigen in mehrfachen Beziehungen sehr abweichen. Nach einer einmal dort eingeführten Sitte muss nämlich diese Pharmacopoe alle 10 Jahre gründlich revidirt und den Zeitverhältnissen entsprechend neu herausgegeben werden, und ist das vorliegende Werk bereits die fünfte Ausgabe derselben. Zu dieser Revision haben sämmtliche pharmaceutischen und medicinischen Gesellschaften und Universitäten, das Kriegs- und Marine-Departement etc. aller Staaten der Union eine Wahl von Delegirten vorzunehmen, welche sich dann an einem bestimmten Orte versammeln, hier ihre Anforderungen an die neue Pharmacopoe vorlegen und aus ihrer Mitte eine Commission von 14 Mitgliedern und einen Vorsitzenden wählen, von denen die neue Pharmacopoe unter gehöriger Berücksichtigung der vorgelegten vielseitigen Anforderungen bearbeitet und herausgegeben wird. Ref. glaubt nun annehmen zu dürfen, dass diese neue Ausgabe der Pharmacopoe von der genannten Commission sehr gewissenhaft verfasst worden ist und daher alle betreffenden Unionsstaaten völlig befriedigen dürfte. Bei einer allgemeinen Durchsicht derselben fällt uns Deutschen insbesondere auf 1) die lakonische Behandlung der rohen Arzneikörper, welche zu einer Gleichmässigkeit derselben in allen Officinen nicht ausreicht, gegenüber den ausführlich beschriebenen Bereitungsweisen chemischer Präparate, welche man wahrscheinlich doch nicht selbst derstellt, und 2) die Aufnahme einer grossen Anzahl von Vegetabilien und insbesondere von galenischen Arzneiformen (Extracta fluida, Decocta, Infusa, Suppositoria etc. etc.), welche bei uns nicht oder nur ex literis bekannt und nicht officiell sind. Ein specielles Eingehen in den Inhalt der Pharmacopoe liegt jedoch ausserhalb des Plans für diesen Bericht.

B. Das unter Nro. 4 aufgeführte Werk von Hirsch erfüllt den auf dem Titel angedeuteten Zweck in ausgezeichneter Weise und ist daher nicht allein für Apotheker und Aerzte, sondern auch für Medicinal-Beamte, Fabrikanten und Droguenhändler eine höchst angenehme Erscheinung. Die Grundlage desselben bildet eine treue und durch Cursiv-Druck gekennzeichnete Uebersetzung der Pharmacopoea germanica, und man erfährt dabei zugleich auf einen Blick, worin die Anforderungen derselben von denen der letzteren Ausgaben der Pharmacopoea borussica und des Schacht'schen Supplements etc. abweichen, mithin was nicht wieder aufgenommen oder neu aufgenommen worden ist, was schwächer und was stärker verlangt wird (wovon begreiflich insbesondere der practische Arzt für seine Ordinationen eine genaue Kenntniss haben muss) etc. Man kann sich also daraus mit Leichtigkeit und ohne mehrere Bücher zu Rathe zu ziehen eine genaue Kunde von dem ganzen Umfange der durch die Pharmacopoea germanica herbeigeführten Verände-

rungen und Neuerungen bei den Arzneimitteln verschaffen. Die Verfassung des Werks erstreckt sich aber noch weiter. Ueberall, wo die Kennzeichnung und Prüfung der Arzneimittel in dem Texte der Pharmacopoe dem Verf. nicht zu genügen schien, sind geeignete Zusätze mit Gerad-Druck ein- und angeschlossen, und in Betreff derjenigen Präparate, welche der Apotheker selbst bereitet und, wenn er nicht zu einem blossen Receptarius herabsinken will, selbst darstellen sollte, hat der Verf. specielle Verfahrungsweisen für die Bereitung hinzugefügt, welche entschieden ausweisen, dass sie auf seiner vieljährigen Praxis beruhen, daher als begründet angesehen und mit Vertrauen verfolgt werden können. Den Schluss des Werks macht eine Reihe von Tabellen, welche die Geschäftsführung in einer Apotheke sehr erleichtern, nämlich 1) Bestimmung der höchsten, ohne! für Erwachsene zu verordnenden Dosen, 2) Verzeichniss der in abgeschlossenen Räumen oder höchst vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimittel, 3) Verzeichniss der von den übrigen getrennt oder vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimittel; 4) Verzeichniss der in gut verschlossenen Gefässen, in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen, in kleinen Gefässen, in kleinen vollgefüllten Gläsern, in Wachspapier, unter Wasser, im Kalten, im Kalten und Trocknen, an einem nicht zu kalten Ort, im Trocknen, im Dunklen, im Lichte, und der nicht über 1 Jahr aufzubewahrenden Arzneimittel; 5) Bestimmungen über Art und Einsammlung von Arzneistoffen; 6) Verzeichniss derjenigen Mittel, welche nicht vorräthig gehalten werden dürfen; 7) Tabellen über die specifischen Gewichte derjenigen Arzneimittel, welche bei Apotheken-Revisionen zu prüfen sind: 8) Tabellen über der Alkoholgehalt des Spiritus bei verschiedenen specifischen Gewichten nach Maass und Gewicht; 9 Verzeichniss derjenigen Arzneimittel, welche durch die Bestimmungen der Pharmacopoea germanica in ihrer Beschaffenheit, Stärke oder Zusammensetzung Abänderungen gegen früher erfahren haben; 10) Verzeichniss derjenigen Arzneimittel, welchen in der Pharmacopoea germanica neue Namen beigelegt worden sind; 11) Verzeichniss der von der Pharmacopoea germanica neu aufgenommenen Arzneimittel; 12) Verzeichniss derjenigen Arzneimittel, welche in der 6. und 7. Ausgabe der Pharmacopoea borussica vorkamen, aber von der Ph. germanica nicht aufgenommen worden sind; 13) Verzeichniss derjenigen Arzneimittel, welche in sämmtlichen Apotheken der Preussischen Monarchie jederzeit vorräthig gehalten werden müssen (Series Medicaminum); 14) Atomgewichtstabellen: 15) Veränderungen der Pharmacopoea germanica, welche nach Beschluss des Bundesraths mit dem 1. August 1873 in Kraft getreten sind, und welche fast nur äussere, die Aufbewahrungsweise einiger Arzneimittel betreffende Bestimmungen enthalten; und endlich 16) Uebersicht derjenigen Fehler, Ungenauigkeiten und Mängel, welche der Verfasser im Text der Pharmacopoea germanica bei 122 Arzneimitteln, bei den Reagentien etc. erkannt hat und deren Beseitigung er für sehr wichtig erklärt. Nach Ansicht des Ref. können alle diese Leistungen nicht verfehlen, dem Buche von selbst eine allgemein freundliche Aufnahme zu sichern. Druck und Papier vorzüglich gut.

C. Das unter Nro. 6 angeführte Werk von Schlickum bezweckt, dem Apotheker alles das kurz zusammengedrängt darzubieten, was er bei seinen practischen Arbeiten bedarf, ohne genöthigt zu seyn, aus längeren Artikeln zusammen zu suchen, was er darüber zu wissen wünscht, und was damit ausgesprochen ist, leistet dasselbe offenbar sehr befriedigend. Es gewährt nämlich in einem handlichen Klein-Octav-Bande auf 512 Seiten 1) eine getreue Uebersetzung der Pharmacopoea germanica. 2) eine an alle diejenigen Artikel in derselben angeschlossene Commentation, welche einer weiteren Erklärung bedürfen, und 3) verschiedene Tabellen, welche die Zusammensetzungsformeln, die Aequivalentgewichte und die aus den specifischen Gewichten sich ergebenden Gehalte betreffen. Bei den aus dem Handel zu beziehenden Droguen und Chemikalien ist die Erkennung und Prüfung derselben gehörig berücksichtigt worden, und bei den selbst bereiteten Präparaten sind genaue Bereitungsweisen mit den nöthigen Manipulationen und Vorsichtsregeln angegeben. Bei den selbst einzusammelnden Droguen ist nicht

allein die Art und Zeit des Einsammelns, des Trocknens etc. bezeichnet worden, sondern es haben auch die Stammpflanzen gedrängte Beschreibungen erfahren. Ueberall sind gute Holzschnitte eingefügt worden, wo dieselben rascher und klarer, wie Worte, richtige Vorstellungen gewähren können. In Folge dieser Leistungen dürfte das im Druck und Papier sehr gut ausgestattete Buch wohl nicht verfehlen, sich selbst allgemein einzuführen.

D. Das unter Nro. 7 angezeigte Werk von demselben Autor, Schlickum, füllt eine gewiss häufig genug gefühlte Lücke in der pharmaceutischen Literatur aus, und ist es schon dieserwegen sicher eine allen practischen Apothekern angenehme neue Erscheinung, besonders aber weil es in bündiger Weise eine specielle Unterweisung für alle in der Receptur und Defectur täglich ununterbrochen vorkommenden Arbeiten gibt, und zwar überall da, wo es nöthig erschien, durch genügende Holzschnitte erläutert. Ein vollendeter Apotheker bedarf zwar einer solchen Unterweisung nicht mehr, aber das handliche Werk von 197 Seiten in Klein-Octav ist ihm sicher ein erwünschter Leitfaden für den ersten Unterricht antretender Lehrlinge, welche selbst durch fleissiges Benutzen des Buchs wesentlich vorarbeiten und dann unter Aufsicht ihrer Lehrer in der eigentlichen Praxis um so raschere Fortschritte machen können. Auch geübtere Gehülfen werden in zweifelhaften Fällen den nöthigen Rath nicht vergebens darin suchen. Ref. wünscht dem Buche eine allgemeine Aufnahne. Druck nnd Papier sehr gut.

E. Das unter Nro. 9 aufgeführte Werk von Duflos ist schon in so fern eine erfreuliche Erscheinung, als es demselben immer noch vergönnt ist, die Fortschritte der Pharmacie verfolgen und an denselben mit seinem reichen Schatz von Kenntnissen fördernd mitwirken zu können. Dieselbe Gründlichkeit und Brauchbarkeit, welche von allen Werken eines Duflos bereits zur Genüge rühmlichst bekannt sind, finden wir auch wieder in diesem neuen handlichen Buche von 286 Seiten im Klein-Octav, und wenn derselbe auch schon früher ein ähnliches Buch herausgegeben hatte, so bedurfte es doch einer neuen Bearbeitung, um nun auch den Anforderungen der Pharmacopoea germanica völlig zu entsprechen, und in dieser neuen Gestalt ist das Werk allen Apothekern, Apotheker-Revisoren und Droguisten bestens zu empfehlen. Druck, Papier und eingefügte Holzschnitte sind vorzüglich gut.

F. Die unter Nro. 56 nachgewiesene Broschüre von Schroff betrifft denjenigen Theil eines von der General-Direction der officiellen Welt-Ausstellung in Wien 1873 herausgegebenen Generalberichts, welcher speciell die Arzneiwaaren betrifft. Es gewährt derselbe eine vollständige Uebersicht derselben aus allen Welttheilen und daher eine interessante Lectüre, um so mehr, weil der berühmte Verfasser nicht bloss ein nacktes Verzeichniss der besonders ausgewählten und zur Schau aufgestellten Gegenstände geliefert, sondern auch an fast alle wissenschaftliche Erörterungen geknüpft hat. Was Ref. einer speciellen Mittheilung werth erschien, findet sich im folgenden Bericht bei den betreffenden Gegenständen untergebracht.

G. Die unter Nro. 76 angeführte Broschüre von Phöbus behandelt zwar einen ausserhalb des Planes für meinen Bericht liegenden Gegenstand, nämlich die personellen Verhältnisse der Apotheker im Staate, welche in jüngster Zeit wegen ihrer Existenz etc. bekanntlich in grosse Besorgnisse versetzt worden sind, aber ich habe es mir nicht versagen können, gerade auf diese Broschüre ernstlich aufmerksam zu machen, weil sie von einem eben so gründlichen als unpartheiischen Sachverständigen herrührt, mit dessen Ansichten sich Ref. nur einverstanden erklären kann, und weil ich den aufrichtigen Wunsch hege, dass diese Ansichten an hoher competenter Stelle gehörig gewürdigt werden und zu erwünschten Entscheidungen führen mögen, um so den Apothekerstand nicht bloss der Apotheker wegen, sondern auch in Rücksicht auf das Publicum in seiner gegenwärtigen Bedeutung und weiteren Fortbildung erhalten zu sehen.

H. Das unter Nro. 77 angeführte Werk von Th. Husemann stellt den wohlgelungenen Versuch dar, sämmtliche Disciplinen der Arzneimittellehre in einer dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechenden

Weise, vorzüglich für Aerzte und Studirende der Medicin, welche dadurch die Gelegenheit erhalten, auch die ihnen nothwendigen und sonst häufig vernachlässigten Kenntnisse der naturhistorischen und chemischen Eigenschaften der Medicamente sich zu eigen zu machen, zu bearbeiten. Indem das Husemann'sche Handbuch sich zwar nicht sclavisch an die Pharmacopoea germanica bindet, aber doch im Anschlusse an dieselbe bearbeitet ist, was sowohl bei den Hauptartikeln als bei den Präparaten leicht ersichtlich erscheint, wird dasselbe zu einem medicinischen Commentar unserer Pharmacopoe, welche auch Pharmaceuten, die über Wirkungen, Gebrauch und Anwendungsweise der neuen Medicamente eingehende Belehrung suchen, solche zu bieten vermag. Der Verfasser gibt in seinem Werke eine neue Classification der Arzneimittel, die er als eine pharmacologische bezeichnet, und welche gleichzeitig von der physiologischen Wirkung und der therapeutischen Anwendung entnommen ist, was von practischen Standpunkte aus gewiss zweckmässiger ist, als eine naturhistorische chemische Eintheilung, die sonst, wie der Verfasser in seinem Buche auch selbst hervorheht, manche Vorzüge vor pharmacodynamischen Eintheilungen besitzt. Von diesen Gesichtspuncten aus weisen wir auf das Werk als ein beachtungswerthes hin und hoffen, dass der zweite, den Schluss des Handbuchs bildende Band den ersten bald nachfolgen werde. In dem bis jetzt nur vorliegenden ersten Bande ist die allgemeine Arzneimittellehre einschliesslich der Arznei-Verordnungslehre, dann die Abtheilung der als Prophylactica vom Verfasser bezeichneten Mittel (*Antiparasitica, Antidota und Antiseptica*) und aus der Abtheilung der örtlich wirkenden Mittel die Classe der *Mechanica* enthalten.

Schliesslich hat Ref. hier noch die beiden im vorigen Jahresberichte S. 11 und 12 bereits aufgeführten Werke von Henkel, Jäger & Städel und von Dr. Hager in Erinnerung zu bringen, um nun dem damals bereits ausführlich vorgelegten Endzwecke derselben eine auf die Lectüre in denselben gegründete Beurtheilung ihrer Leistungen anzuschliessen. Ref. hat übrigens seitdem weder die Zoologie von Jäger noch auch die Fortsetzung von Hager's Werke erhalten und vermag er daher nur seine beim Lesen der empfangenen Theile aufgefassten Urtheile dahin auszusprechen, dass die Leistungen derselben sehr befriedigend den angekündigten Zwecken entsprechen, und daher den Werken selbst eine weite Verbreitung zu wünschen ist. Dieselben sind ja auch schon in anderen Zeitschriften wiederholt sehr günstig beurtheilt worden.

I. Pharmacognosie.

a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemeine pharmacognostische Verhältnisse.

Mikroscopische Studien officieller Droguen. Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 663; 664; 702; 703; 761; 762; 824 und 990) hat seine mikroscopischen Untersuchungen, von denen Ref. schon im vorigen Jahresberichte eine lange Reihe mittheilte, fortgesetzt und nun weiter auf Cortex Angusturae, Cortex Canellae albae, Cortex Cascarillae, Cortex Cassiae, Cortex Cinnamomi, Cortex Granati radicis, Cortex Quercus, Cortex Simarubae, Cortex Ulmi und Cortex et Folia Eucalypti globuli ausgedehnt. Ohne specielle Wiedergabe der beobachteten histologischen Beschaffenheit hat begreiflich ein Referat darüber keinen Werth und glaubt Ref. damit diesen Jahresbericht nicht überfüllen zu dürfen. Nur mit Cortex Bebeeru glaubte er eine Ausnahme machen zu sollen, weil die Resultate bei der Jdentificirung mit ihrem anscheinend noch immer nicht sicher festgestellten Ursprung ein Wort mit reden. Vielleicht gefällt es aber Herrn Pocklington wohl einmal, nach Beendigung seiner derartigen Forschungen alle einzelne Abhandlungen zu sammeln und in einer besonderen Broschüre herauszugeben.

Ausbeuten an lufttrocknen Vegetabilien aus frischen. An die im vorigen Jahresberichte S. 13 mitgetheilte Tabelle von Maisch über den Verlust, welchen frische Vegetabilien beim üblichen Trocknen an der Luft erleiden, hat Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XXII 106) eine dieselbe sehr erweiternde und dadurch besonders mittheilungswerthe Tabelle über die Menge von lufttrocknen Vegetabilien, welche beim Trocknen aus allemal 1 Theil derselben in frischem Zustande erhalten wird, angeschlossen, dass er dabei die Zeit der Einsammlung hinzufügt und dass er die Bestimmungen, allerdings schon in seinen beiden ersten Laboratoriums-Jahren (1828 und 1829), selbst gemacht hat. In der folgenden Tabelle ist nun den Namen der Vegetabilien der Monat, in welchen

sie eingesammelt wurden, in Klammern und dann die vom 1 Theil derselben zurückbleibende Menge in Brüchen angefügt:

Flor. Chamomill. Vulg	(Juni)	1/4—1/5	Herb. Malvae silv.	(Juni)	1/3
„ Convallar. may.	(Mai)	1/4	„ Menth. crisp.	(Juli)	1/5
„ Millefolii	(Juli)	3/10	„ Menth. pip.	(Juli)	1/4
„ Primulae ver.	(Mai)	1/5	„ Millefolii	(Juni)	1/6
„ Rhoeados	(Juli)	1/8	„ Tanacet.	(Juni)	1/6
„ Rosar. rubr.	(Juli)	1/6	„ Tarax. c. rad.	(Mai)	1/6
„ Tiliae	(Juli)	1/3	„ Trifolii fibr.	(Mai)	1/5
„ Verbasci	(Juli)	1/5	„ Veronicae	(Juni)	1/4
Herb. Absinthii	(Juli)	1/4	Rad. Bardan.	(Mai)	1/7
„ Arnicae	(Mai)	1/5—1/6	„ Calami	(April)	1/3
„ Belladonnae	(Juni)	1/6	„ Consolid. may	(Mai)	1/5
„ Cardui ben.	(Aug)	1/4	„ Polypodii	(April)	2/5
„ Centaurii min.	(Juli)	1/3	„ Scrophular.	(Mai)	1/6
„ Conii maculat.	(Juni)	1/7	„ Torment,	(Mai)	1/3
„ Digitalis	(Mai)	1/4	„ Stip. Dulcam.	(März)	3/7
„ Farfarae	(Mai)	1/5	„ Turion. Pini	(Mai)	1/3
„ Majoranae	(Juli)	1/4			

2. Verbreitete Bestandtheile der Pflanzen.

Chrysophansäure. Aus dem Holze der *Tecoma Jpé* Mart. genannten Bignoniacee in Brasilien hat Peckolt (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 549) so viele Chrysophansäure erhalten, dass sie 21,8 Grammen von 2 Pfund des zerkleinerten Holzes betrug. Dieses Holz erscheint demnach als die reichhaltigste Quelle für diese Säure, indem man aus sonst noch bekannten Gewächsen verschiedener Familien (Parmelia parietina, Rhabarber etc.) so viel nicht hat gewinnen können.

In Brasilien wird der schöne, 40 bis 50 hoch und 12 Fuss im Umfange werdende Baum *Ipé-tobaco,* stellenweise auch Ipé assu und Pau Santo genannt, und der erstere Name gründet sich auf die mit Schnupftabak zu vergleichende Farbe des Holzes. Dieses Holz wird als Bauholz und, gleichwie auch andere Theile des Baumes medicinisch angewandt.

Stärke. Ueber die sämmtlichen Sorten von Stärke des aus- und inländischen Handels, ihre Production und Consumption hat Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 833 — 837 und 853—855) eine sehr interessante statistische Abhandlung herausgegeben, die aber zu umfangreich ist, um hier speciell mitgetheilt werden zu können.

Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. IV, 352) hat sehr viele Stärkearten mikroscopisch und polariscopisch studirt und beschrieben. Mit einem zum Verständniss nothwendig aus-

führlichen Referat darüber würde Ref. jedoch die Grenzen dieses Berichts zu weit überschreiten.

Pektinstoffe. In den Jahresberichten für 1847 S. 73; für 1848 S. 5 und für 1860 Seite 8 habe ich mitgetheilt, was Fremy über die sogenannten Pektinstoffe und unter denselben insbesondere über die sogenannte

Metapektinsäure oder *Zellensäure* $=C^8H^{10}O^7$ oder vervierfacht $=C^{32}H^{40}O^{28}$ erforscht und mitgetheilt hat, und im Jahresberichte für 1868 S. 16 ist referirt worden, was Scheibler darüber beobachtet hatte, woraus derselbe nämlich folgerte, dass diese Fremy'sche Metapektinsäure, welche er aus Runkelrüben erhalten hatte, den eigentlichen Pektinstoffen nicht angehöre, sondern ein Glucosid sey, woraus man durch behandeln mit verdünnter Schwefelsäure sehr leicht einen schön krystallisirenden Zucker hervorbringen könne, welchen er *Pektinzucker* (Pectinose) nannte, ohne daneben sich erzeugende Körper nachzuweisen, worauf wiederum Rochleder (Jahresb. für 1868 S. 16) mit guten Gründen zu demonstriren suchte, dass Scheibler die wahre Metapektinsäure von Fremy nicht in Händen gehabt haben könne. Scheibler (Berichte der deutsch. chemischen Gesells. zu Berlin VI, 612) hat nun seine Versuche über diesen fraglichen Körper wieder aufgenommen und ihn dazu aus Rüben, bei deren Anwendung zur Fabrikation von Rohrzucker er in den Jahren, wo er reichlich in denselben vorkommt, eine sehr hinderliche Rolle spielt, in hinreichender Menge so rein darzustellen gesucht, um entscheidende Resultate damit erzielen zu können.

Das Endresultat dieser neuen Untersuchung besteht nun einfach darin, dass er den fraglichen Körper in allen Beziehungen mit der Arabinsäure für völlig identisch erklärt, so dass er ihn nicht mehr Metapektinsäure, sondern *Arabinsäure* oder *Arabin* oder *Rübengummi*, und den davon sich abspaltenden Zucker nicht mehr Pektinzucker oder Pektinose, sondern *Gummizucker* oder *Arabinose* genannt wissen will, und er stützt diese Erklärung

1) auf die mit dem Gummi arabicum (Arabinsäure) völlig gleich befundene elementare Zusammensetzung, und

2) auf die völlig gleichen Eigenschaften und Reactionen, wie sich dieselben bei einer ausführlichen vergleichenden Prüfung mit dem Gummi arabicum (Arabinsäure) herausstellten.

Zur Feststellung der elementaren Zusammensetzung wurden 6 Analysen gemacht, welche ergaben:

						Mittel	
C—41,7	41,9	41,6	41,8	41,8	42,0	41,8	Proc.
H— 6,6	6,5	6,7	6,7	6,5	6,6	6,6	„
O—51,7	51,7	51,7	51,5	51,7	51,4	51,6	„

und deren Resultate nicht allein unter sich, sondern auch mit der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ vortrefflich übereinstimmen, indem dieselbe theoretisch 42,11 Proc. C., 6,43 Proc. H und 51,46 Proc. O voraussetzt.

Die Richtigkeit dieser Resultate, welche den fraglichen Körper den sogenannten Kohlehydraten anreihen, und welche auch von Neubauer (Jahresb. für 1857 S. 5) und mehreren Anderen vor demselben für die Arabinsäure (Gummi arabicum) gefunden und aufgestellt worden sind, kann wohl nicht in Abrede gestellt werden, aber dagegen erscheint die Annahme dieser gleichen elementaren Zusammensetzung mit der Arabinsäure durch die Resultate sehr in Frage gestellt, welche Graeger (Jahresb. für 1872 S. 219) kürzlich erhalten hat, indem diese der Formel $C^7H^{12}O^7$ (verdoppelt $=C^{14}H^{24}O^{14}$ und vervierfacht $=C^{28}H^{48}O^{28}$) entsprechen, in Folge dessen Derselbe die Arabinsäure aus der Reihe der Kohlehydrate ausscheidet und dafür den Pektinstoffen anreihen zu müssen glaubt.

Was dann die Eigenschaften und Reactionen anbetrifft, so sind dieselben für die Arabinsäure (Gummi arabicum) so bekannt, dass es hier genügen dürfte zu berichten, dass sie Scheibler bei dem fraglichen Körper völlig damit übereinstimmend fand, nur möge hier daraus hervorgehoben werden, was er speciell über den Zucker angibt, welchen er durch verdünnte Schwefelsäure aus sowohl dem Rübengummi als auch aus dem Gummi arabicum erhalten hat. Aus beiden Materialien bekam er ihn schön und völlig messbar in rhombischen Krystallen und sowohl physikalisch als auch chemisch so völlig gleich beschaffen, dass man ihn gemeinschaftlich *Gummizucker* oder *Pektinose* oder *Arabinose* nennen kann. Bei der Analyse wies er die Zusammensetzung des Traubenzuckers $=C^{12}H^{24}O^{12}$ aus, aber darum ist er doch nicht Traubenzucker, sondern damit nur isomerisch oder metamerisch, indem er ganz anders krystallisirt und *nicht gährungsfähig* ist. Er reducirt jedoch die Fehling'sche alkalische Kupferlösung wie der Traubenzucker. Aus 5 verschiedenen Gummisorten bekam Scheibler 48,3 bis 79,1 Procent Zucker, welcher aus 45,9 bis 75,2 Proc. von den Gummiarten hervorgegangen war. Neben diesem Zucker fand Scheibler sowohl beim Rübengummi als auch bei dem Gummi arabicum immer auch ein wenig syrupförmigen und wahrscheinlich gährungsfähigen Zucker erzeugt. Ein Weiteres darüber muss in der Abhandlung gelesen werden.

Hieraus scheint in der That zu folgen, dass das Rübengummi und die Arabinsäure in Gummi arabicum physikalisch und chemisch einerlei Körper sind, und fragt es sich, ob Graeger, dessen Arbeit Scheibler nicht gekannt zu haben scheint, seine davon abweichenden analytischen Resultate dagegen wird aufrecht erhalten können. Ausserdem sieht es noch etwas auffällig aus, dass Scheibler den eigentlichen Zucker (Arabinose) anscheinend ohne Schwierigkeit aus dem Gummi arabicum erhalten hat, während andere Experimentatoren z. B. Jahresb. für 1861 S. 168 und für 1872 S. 221) nur so schwierig etwas dem Frucht- und Traubenzucker Aehnliches daraus hervorzubringen im Stande waren, dass man in der Arabinsäure kaum ein Kohlehydrat anzunehmen berechtigt war. Vergl. weiter unten „Acacia Vereck“.

Saponin. Köhler (aus der S. 7 sub 78 angezeigten Broschüre im N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 343) hat die Verhältnisse und Reactionen des Saponins untersucht und darüber Folgendes angegeben:

Es bildet mit Wasser eine opalisirende und wie Seifenlösung schäumende Lösung, löst sich auch in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Benzin und Petroleumäther, aber nicht in Aether.

Es ist ein Glucosid und wird daher durch verdünnte Säuren (Jahresb. für 1867 S. 130) in Zucker und Sapogenin gespalten.

Mit concentrirter *Schwefelsäure* erzeugt es eine carmoisinrothe ins Bräunliche spielende Lösung, welche nach $^1/_4$ Stunde einen violett-azurblauen Rand annimmt, und welche durch Kalibichromat schmutzig grünlich wird.

Verdünnte und concentrirte *Salpetersäure* lösen das Saponin völlig und mit gelber Farbe auf, die sich durch Kalibichromat nicht verändert.

Concentrirte *Phosphorsäure* entwickelt beim Kochen damit weder einen characteristischen Geruch noch irgend eine Färbung.

Mit *Salzsäure* bringt das Saponin beim verdunstenden Kochen eine graue Gallert hervor, die sich durch Kalibichromat nur dunkler färbt.

In *Essigsäure* löst sich das Saponin nur schwierig und die farblose Lösung wird durch Kalibichromat nicht gefärbt.

Ammoniakliquor löst das Saponin zu einer schäumenden Flüssigkeit auf, und Essigsäure scheidet es daraus wieder ab. Lösungen von kaustischem *Kali* und *Natron*, so wie von einfach- und zweifach-kohlensauren Salzen derselben lösen das Saponin zu mehr oder weniger opalisirenden und beim Schütteln schäumenden Flüssigkeiten auf, und Essigsäure scheidet es daraus wieder ab.

Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung scheidet Saponin nur Spuren von Kupferoxydul ab, und im Uebrigen zeigt eine Lösung von Saponin im Wasser folgende Reactionen:

Schwefelsaures Kupferoxyd, *Goldchlorid*, *Quecksilberchlorid*, *Kaliumeisencyanür*, *Kalibichromat*, *Kaliumbijodat* und *Pikrinsalpetersäure* verändern die Lösung nicht.

Dagegen geben *Galläpfeltinctur*, *Kaliumeisencyanid* und *Rhodankalium* weissliche, beim Erhitzen wieder verschwindende Trübungen; *Barytwasser* und *Bleiessig* weisse, beim Erhitzen sich nicht wieder lösende, aber zusammenballende Niederschläge; *essigsaures Zinkoxyd*, *Eisenchlorid*, *arsenige Säure* und Millon's *Reagens* weisse, beim Erhitzen nicht wieder verschwindende Trübungen.

Endlich so scheidet Saponin aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beim Kochen langsam reducirtes Silber ab.

Chlorophyll. Die Angaben von Fremy (Jahresb. für 1865 S. 7) und Aé (dass. für 1870 S. 22) über die Spaltung des Chlorophylls in *Phyllocyanin* (Cyanophyll) und in *Phylloxanthin* (Xanthophyll) sind von Harten (Poggend. Annal. CXLVI, 158 und

Chemisches Centralblatt 3. S. III, 423 und 524) einer experimentellen Prüfung unterworfen, und hat derselbe dabei drei neue Körper: *Purpurophyll*, *Chrysophyll* und *Melanaphyll* und überhaupt Resultate erhalten, welche die von Fremy und Aé wiederum in Frage stellen und auch unsere bisherigen Begriffe von Chlorophyll selbst zu verändern scheinen, ohne aber schon jetzt völlig klare und entscheidende Aufklärung über alle erwähnten Verhältnisse zu gewähren.

Zunächst erwähnt Harten, dass es vor allen Dingen erforderlich wäre, das Chlorophyll rein darzustellen und namentlich von den dasselbe begleitenden Fetten zu befreien, deren Entfernung bisher noch nicht gelungen sey, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass man durch eine Behandlung mit Alkalien eine Zersetzung herbeiführe. Zum Ausziehen des Chlorophylls aus grünen Blättern kann Benzin vortheilhaft angewandt werden, namentlich wenn man dieselben durch etwas Alkohol von Wasser befreit hat. Da nun wohl Säuren, aber nicht Alkalien die Natur des Chlorophylls verändern, so löst man das durch Benzin erhaltene Chlorophyll in Alkali, wobei die Fette verseift werden, um dann aus der Lösung entweder das Chlorophyll oder die fetten Säuren abzuscheiden, wozu Harten ein specielles Verfahren mittheilen zu wollen ankündigt.

Das richtige Chlorophyll verhält sich zu basischen Oxyden, wie eine Säure, welche den fetten Säuren anzugehören scheint. Die Salze, welche es bildet, sind meist grün von verschiedenen Nüançen, aber das Goldsalz ist braun. Diese Salze sind ferner meist im Wasser unlöslich, aber so locker, dass starker Alkohol das Chlorophyll daraus auszieht. Aus einer Lösung in wasserhaltigem Alkohol wird das Chlorophyll dagegen durch schwefelsauren Baryt, Schwefelblei, oxalsauren Kalk, Chlorsilber, Bleioxydhydrat und, wie schon Fremy fand, durch Thonerdehydrat ausgefällt. Sehr schön gefärbt ist der Niederschlag mit Bleioxyd, wenn man die Lösung des Chlorophylls in Alkohol mit Bleizucker und darauf mit Ammoniak versetzt.

Das Chlorophyll aus verschiedenen Pflanzen scheint Harten nicht immer gleich zu seyn, indem er z. B. das nachher zu erwähnende Purpurophyll nur aus dem Chlorophyll von Potamogeton densus, aber nicht aus dem von Hedera Helix erhielt.

Dagegen glaubt Harten annehmen zu dürfen, dass das Chlorophyll in den Pflanzen regelmässig von einem gelben Körper begleitet sey, den er

Chrysophyll nennt, und der in folgender Art krystallisirt erhalten werden kann:

Nachdem zerschnittene Blätter durch Alkohol von Wasser befreit und ausgepresst worden sind, übergiesst man sie mit alkoholhaltigem Aether, lässt sie damit 24 Stunden lang maceriren, presst den Auszug ab und lässt ihn freiwillig verdunsten, wobei sich das Chrysophyll in kleinen, sehr schön goldgelben und glänzenden Krystallen daraus absetzt, deren Sammlung geschehen

muss, ehe sie sich in dem beim weiteren Verdunsten auch abscheidenden Fett lösen und dadurch verschwinden. Man befreit es dann von Chlorophyll durch Petroleum oder heisser Kalilauge und krystallisirt es mit Aether oder heissem Alkohol.

Dieses Chrysophyll ist in Wasser unlöslich, dagegen in Petroleum, Kalilauge, Ammoniak, verdünnter Salzsäure und kaltem Alkohol schwer löslich. — Harten hält dieses Chrysophyll für ein Oxydationsproduct von Chlorophyll. Auch scheint es ihm wohl möglich, dass es das Phylloxanthin von Fremy betreffe, welcher es aus dem Chlorophyll durch Behandlung mit Salzsäure erhielt, allerdings nicht krystallisirt.

Filhol und Andere haben durch Behandlung des Chlorophylls mit Salzsäure eine grüne Flüssigkeit erhalten, dieselbe aber nicht weiter untersucht. Harten behandelte nun die grüne Masse, welche durch Ausziehen grüner Blätter mit Aether und Verdunsten desselben erhalten wird, mit wenig starker Salzsäure; sie zerfiel dadurch in Flocken, welche aus Fett und Chlorophyll bestanden, und in eine dunkel bläulich grüne Flüssigkeit, welche anscheinend das Phyllocyanin von Fremy enthielt. Wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, so bildete sich ein schwarzer Niederschlag von einem Körper, welchen Harten

Melanophyll nennt, der aber nicht mit dem schwarzen Körper zu verwechseln ist, welchen Filhol aus Chlorophyll dargestellt hat, und der sich mit Kali grün färbt, was das Melanophyll nicht thut. Das Melanophyll wird auch erhalten, wenn man jene bläulich grüne Flüssigkeit zu Trockne verdunstet. Das schwarze Melanophyll löst sich in Salzsäure immer wieder mit bläulich grüner Farbe, und dass diese Lösung keine Chlorophyll enthält, folgt schon daraus, dass sie keine Spur von Fluorescenz zeigt. Versetzt man die bläulichgrüne Lösung mit kohlensaurem Kali oder Kalk, so gibt sie einen grasgrünen Niederschlag, der durch mehr Kali oder Kalk schwarz wird und zwar durch Melanophyll. Chlorophyll ist auch nicht der einzige Körper, der mit Salzsäure ein smaragdgrünes Product liefert, indem dies auch der gelbe Farbstoff der Blüthen von Caltha, Ficaria, Ranunculus etc. ebenfalls hervorruft.

Als Harten endlich das Chlorophyll mit wenig einer starken Kalilauge 1/4 Stunde lang gekocht hatte, war die Masse nicht gelb geworden, sondern sie hatte die grüne Farbe behalten, und die dann abfiltrirte Flüssigkeit besass dieselbe Farbe, wie eine starke alkalische Lösung von Chlorophyll, auch zeigte sie eben so, wie diese eine sehr auffallende Fluorescenz. Wurde dann diese Lösung mit Salzsäure neutralisirt, so erzeugte sich etwas Niederschlag, und wurde nun mehr Salzsäure zugefügt, so veränderte sich die Farbe in ein lebhaftes Grasgrün unter Verschwinden der Fluorescenz, aber von Gelb wurde nichts bemerkt. Die saure grasgrüne Flüssigkeit gibt mit kohlensaurem Kali einen grauen Niederschlag, welcher sich nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol mit der schönsten Purpurfarbe auflöst und dann mit Grün und Carminroth

auf's Prächtigste fluorescirt. Der hier zu Grunde liegende Körper erscheint Harten neu und er hat ihn daher

Purpurophyllin genannt. Durch Ammoniak wird dasselbe grün, und es scheint mit den Farbstoffen einiger Blumen (der Veilchen etc.) identisch zu sein. Uebrigens hat dieser Körper noch nicht genauer studirt werden können, so dass es also noch nicht erörtert werden kann, in welcher Beziehung er zu dem Phyllocyanin von Fremy steht, und glaubt Harten in den Angaben von demselben noch einige Täuschungen zu erblicken.

Gerbsäuren. Am Schluss seiner schönen und weiter unten in der Pharmacie beim Artikel „Acidum gallotannicum" referirten Abhandlung über die Gallusgerbsäure von Löwe bemerkt derselbe, dass er diese wahre Galläpfelgerbsäure in den verschiedenen Gerbmaterialien bis jetzt nicht habe auffinden können. In der *Eichenrinde* ist dieselbe entschieden nicht vorhanden, sondern es hat die Gerbsäure darin manche Aehnlichkeit mit der im *Catechu*. Selbst die *Gerbsäure* im *Sumach*, die man mit der Gallusgerbsäure als identisch zu betrachten pflegt, soll bestimmte Verschiedenheiten ausweisen, zumal auch in der Zusammensetzung, welche Löwe der Formel $C^{32}H^{28}O^{20}$ entsprechend gefunden hat; ebenso kann man dieselbe durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Gallussäure verwandeln, obschon die Gallussäure einen Bestandtheil des Sumachs bildet. Gleichwie nun die Gerbsäure der Galläpfel nicht identisch ist mit der des Sumachs, ebenso ist die in diesem wiederum nicht identisch mit der des *Kino's* und die in diesem weder mit der des Catechu's noch der der Eichenrinde identisch. Angekündigtermaassen haben wir über diese Gerbsäuren ein Weiteres zu erwarten (vergl. „Rhus coriaria" weiter unten in diesem Bericht).

3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Mycetes Pilze.

Müntz Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVIII, 12) hat verschiedene *Pilze* auf den Gehalt an Zuckerarten untersucht und gefunden, dass viele derselben nur die *Trehalose* (Jahresb. für 1870 S. 149), in dem getrockneten „Agaricus muscarius" selbst bis zu 10 Procent, andere dagegen, wie z. B. Agaricus campestris, nur *Mannit*, die meisten aber Trehalose und Mannit zugleich und einige neben diesen beiden Zuckerarten auch eine dritte noch nicht festgestellte Zuckerart enthalten. Das Vorkommen der Trehalose oder des Mannits kann nicht a Priori gefolgert werden, weil oft in botanisch verwandten und unter gleichen Umständen neben einander wachsenden Pilzen bald Trehalose bald Mannit vorkommen kann. Müntz scheint zu vermuthen, dass Trehalose

und Mycose (Jahrb. für 1857 S. 8 und für 1864 S. 11) identisch seyen, will sie aber erst noch genauer mit einander vergleichen.

Pachyma pinctorum ist ein unter dem Namen Fouh-ling im chinesischen Droguenhandel vorkommender und bei venerischen Krankheiten angewandter Pilz, welcher von Champion (Chem. Centralblatt 3 F. IV) untersucht worden ist. Derselbe hat gewöhnlich die Grösse einer Faust, kann aber auch ein Gewicht von 2 Pfund bekommen. Bei der Untersuchung fand Champion darin einen eigenthümlichen Körper, welchen er

Pachymose nennt und welcher zufolge einer Analyse von Pellet nach der Formel $C^{20}H^{48}O^{28}$ zusammengesetzt ist. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Kalilauge und die Lösung darin wird durch Blei- und Kalksalze gefällt. Er löst sich auch nicht in Kupferoxyd-Ammoniak. Nach einer Behandlung mit verdünnter Salzsäure in der Wärme reducirt er eine alkalische Kupferlösung. Mit concentrirter Schwefelsäure und gewöhnlicher Salpetersäure wird er zersetzt und aufgelöst, die Lösung darin aber nicht durch Wasser getrübt. Mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeter-Schwefelsäure erzeugt er ein, der Schiesswolle ähnlich durch den Schlag explodirendes Product. Ueber die Natur dieses Körpers kann hiernach noch kein sicheres Urtheil aufgefasst werden; nach der Analyse ist er kein Kohlehydrat, vielmehr scheint er ein neutrales stickstofffreies Glucosid zu seyn. (Pachyma Cocos S. den Artikel „Smilax China“ weiter unten in diesem Bericht).

Spermoedia Clavus. Da das *Mutterkorn* (Secale cornutum) ungefähr $1/3$ des Gewichts eines dicken, leicht ranzig werdenden fetten Oels enthält, sich deshalb schwer fein pulvern lässt und das Pulver dadurch leicht verdirbt, so glaubt Ficinus (Archiv der Pharmacie CCIII, 219), dass es sich wohl empfehlen würde, wenn man das frisch bereitete Pulver mittelst Aether entfette und dann entweder $1/3$ davon weniger dispensire oder den durch das Oel entstandenen Verlust durch Süssholzpulver oder Milchzucker ersetze. Es kommt dabei offenbar darauf an, ob das Mutterkorn nicht durch Befreiung von dem Oel, sey es nun durch Aether oder durch Auspressen, wesentlich in seiner Wirkung beeinträchtigt wird, worüber noch keine entscheidende Ermittelungen vorliegen. Uebrigens hat Ficinus eine grössere Menge des Oels an Prof. Reichardt gesandt, und will dieser dasselbe einer eingehenden chemischen Untersuchung unterwerfen.

Lichenes. Flechten.

Cetraria islandica. Durch eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche hat Th. Berg (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 129—136 und 161—167) nachgewiesen, dass diese, bekanntlich *Isländisches Moos* genannte Flechte zwei isomerische und bestimmt von einander verschiedene Kohlehydrate von der Formel $C^{6}H^{10}O^{5}$ oder einem Multiplum davon fertig gebildet enthält, und dass ein

ungleiches Gemisch derselben bisher als *Lichenin* betrachtet und characterisirt worden ist, woraus es leicht erklärlich wird, warum die Angaben über die Eigenschaften desselben von verschiedenen Autoren nicht befriedigend übereinstimmen und dies auch nicht konnten. Vorläufig möge hier als eine wesentliche Verschiedenheit erwähnt werden, dass das *eine* Kohlehydrat in *kaltem* Wasser zwar aufquellt, sich aber nicht darin auflöst, und dass es durch Jod nicht blau wird, während das *andere* Kohlehydrat sich schon in *kaltem* Wasser auflöst und durch Jod blau wird; das erstere nennt Berg wie bisher *Lichenin* und das andere *Jodbläuenden Stoff*, wiewohl es zweckmässiger gewesen wäre, das letztere nun *wahre Flechtenstärke* zu nennen. Für die Isolirung dieser beiden Körper fand er die für das bisherige Lichenin angegebenen Methoden nicht zweckmässig, selbst nicht die von Knop & Schnedermann (Jahresb. für 1845 S. 13 und für 1847 S. 75) mit Salzsäure, weil wenn die Salzsäure zu concentrirt ist, das Lichenin dadurch fast ganz in Zucker verwandelt wird etc., und dadurch überhaupt auch keine isolirte Scheidung beider Kohlehydrate ermöglicht wird. Dagegen gelangte Berg zur Isolirung, Scheidung und quantitativen Bestimmung derselben auf folgende Weise:

Die möglichst gereinigte und zerkleinerte Flechte wird so oft wiederholt mit neuen Mengen destillirten Wassers ausgekocht, bis die letzte Colatur nicht mehr durch Alkohol getrübt und durch Jod blau gefärbt wird. Aus den vereinigten und möglichst klar colirten Auszügen scheidet sich während eines 24stündigen ruhigen Stehens das eigentliche Lichenin in Gestalt einer Gallert ab, während der Jodbläuende Stoff und die bitter schmeckende Cetrarsäure aufgelöst bleiben. Man lässt dann die Flüssigkeit von der Gallert durch ein befeuchtstes leinenes Tuch ablaufen und behandelt die darauf zurückgebliebene Gallert so oft wiederholt mit reinem Wasser, indem man sie damit gut durchrührt und dasselbe durch das Tuch wieder abfliessen lässt, bis das ablaufende Wasser und die Gallert selbst nicht mehr durch Jod gebläut werden.

Die so gewonnene Gallert enthält begreiflich, da die Flechten-Abkochungen nicht filtrirt werden konnten, noch Sand und andere fremde Beimischungen, von denen man sie leicht befreit, *entweder* durch Auflösen in mässig starker Salzsäure, sofortiges Filtriren der Lösung und Ausfällen durch 95procentigen Alkohol, und Waschen mit demselben, *oder* durch Auflösen in vielem siedenden Wasser, Filtriren der noch heissen Lösung, nochmaliges Auflösen der beim Erkalten sich ausscheidenden und abgetropften Gallert in weniger heissem Wasser, Ausfällen mit Alkohol und Waschen mit demselben. In beiden Fällen lässt man die Gallert auf Leinwand abtropfen, presst sie scharf aus und trocknet den zerkleinerten Presskuchen zuerst bei + 40° und zuletzt bei + 100° völlig aus. Man hat dann das Lichenin völlig rein und weiss vor sich.

Den Jodbläuenden Stoff erhält man aus der zuerst von der Gallert abgelaufenen Flüssigkeit, wenn man sie klar filtrirt, auf einem Wasserbade auf ein kleines Volum verdunstet und nun nach

dem Erkalten mit dem gleichen Volum eines 85procentigen Alkohols vermischt. Er scheidet sich dann in Flocken ab, die sehr bald zu einer zähen und klebrigen Masse zusammensintern, welche so lange mit Alkohol ausgewaschen wird, bis derselbe durch inhärirende Cetrarsäure keinen bitteren Geschmack mehr annimmt. Nach dem Trocknen ist er dann eine poröse und leicht zerreibliche Masse, die mit kaltem Wasser eine klare hellgelbe Lösung gibt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gelingt es jedoch nicht, den Stoff noch weiter zu reinigen und völlig aschenfrei zu erzielen, indem er sich dabei nur immer dunkler färbt.

Auf diese Weise bekam Berg aus drei verschiedenen Flechtenproben constant 20 Procent von dem wahren Lichenin und 10 bis 11,5 Proc. von dem Jodbläuenden Stoff.

Mit beiden so erzielten und bei +120° getrockneten Kohlehydraten führte Berg dann mehrere Elementar-Analysen aus und zwar mit Resultaten, welche der Formel $C^6H^{10}O^5$ noch besser entsprechen, wie die seiner Vorgänger von dem gemengten Lichenin. Beide Kohlehydrate liessen ferner beim Verbrennen und Einäschern etwas Asche zurück und zwar das wahre Lichenin 0,3 bis 0,52 und der Jodbläuende Stoff 0,9 bis 1,02 Procent, welche natürlich bei der Berechnung zu der vorhin angeführten Formel in Abzug gebracht wurden.

Berg hat die Mittelschicht des Thallus und die Asken der Cetraria islandica sich mit Jod blau färben gesehen, während die Rinden- und Markschicht dadurch ungefärbt blieben, und er nimmt daher den Sitz des Jodbläuenden Stoffs in der Mittelschicht des Thallus und der Asken, dagegen den des wahren Lichenins in der Markschicht an, zumal gerade diese mit Wasser stark aufquellt, womit er aber keineswegs behaupten will, dass der Jodbläuende Stoff der Markschicht ganz fehle, sondern er scheint ihm darin vielmehr von dem in kaltem Wasser unlöslichen Lichenin eingeschlossen zu seyn, indem, wenn man durch wiederholtes Auskochen mit Wasser dasselbe ausziehe, das an der Zellwand übrig Gebliebene sich durch Jod blau färben lasse. Uebrigens kann der Jodbläuende Stoff nicht durch kaltes Wasser aus der Flechte ausgezogen werden, sondern erst durch wiederholtes Kochen mit dem Wasser, woraus Berg folgert, dass derselbe in der Flechte als unlösliche Modification vorkomme und dass er sich erst bei dem Kochen in eine lösliche verwandele, ähnlich wie bei den Stärkekörnern, welche das eingeschlossene Amidulin (Amylogen? Dextrin?) auch nicht an kaltes Wasser abgeben. Salzsäure zieht dagegen sogleich aus der Flechte das Lichenin und den Jodbläuenden Stoff aus und hinterlässt einen auf Jod nicht mehr reagirenden Zellstoff. — Das reine

Lichenin quellt in kaltem Wasser nur gallertartig auf, ohne sich wirklich zu lösen und ohne dann auf Jod zu reagiren, wogegen es sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten wieder abscheidet. In Alkohol und Aether ist es völlig unlöslich. Bei

gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist das Lichenin ein Hydrat und bei +120° verliert es 11,1 6bis 11,6 Proc. Wasser. Nach Berzelius etc. soll sich das Lichenin, wenn man eine Lösung desselben in Wasser kocht, so verändern, dass dieselbe dann beim Erhalten nicht mehr gelatinirt. Eine solche Verwandlung konnte Berg jedoch nicht beobachten, indem z. B. eine Lösung von 0,4 Grammen Lichenin in 20 C. C. heissem Wasser selbst nach 8stündigem Kochen in einem offenen Gefässe unter stetem Ersatz des verdunstenden Wassers beim Erkalten noch zu einer ganz festen Gelee erstarrte; eben so fand keine Veränderung statt, als er 1 Theil Lichenin in 80 Theilen Wasser in einem Kolben, der mit einem langen Rohr versehen war, worin das verdunstende Wasser sich verdichten und immer wieder zurückfliessen konnte, 20 Stunden lang kochte, und zeigte sich auch keine Veränderung, als er eine Lösung von 1 Gramm Lichenin mit 10 C. C. Wasser in eine Röhre einschmolz und diese 4 Wochen in Wasser legte, welches täglich 10 bis 12 Stunden lang siedete, denn der Inhalt erstarrte auch dann noch beim Erkalten zu einer Gelee, woraus Alkohol nur wenig auszog, aber eine Bildung von Zucker oder einem Jodbläuenden Stoff konnte nicht erkannt werden.

Lässt man eine Lösung von Lichenin mit Malzauszug oder Speichel oder Pankreas-Auszug oder Magensaft 24 Stunden lang bei +40° maceriren, so hat sich dann noch kein Zucker erzeugt. Dagegen erzeugt sich aus dem Lichenin ein gährungsfähiger Zucker, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure oder, noch rascher, mit Salzsäure digerirt; eine dem Dextrin entsprechende Substanz konnte dabei jedoch nicht als Zwischenglied bemerkt werden.

In Eisessig quellt das Lichenin nur auf, ohne sich zu lösen, wird dasselbe aber damit in einer zugeschmolzenen Röhre 36 bis 48 Stunden lang einer Temperatur von +100° ausgesetzt, so entsteht daraus beim Erkalten eine Gallert, welche durch Erhitzen von überschüssiger Essigsäure befreit der Formel $C^6H^7(C^2H^4O)^3O^5$ entspricht und sich in kaltem Wasser löst, aber eine Bildung von Zucker hat nicht dabei stattgefunden.

Das Lichenin wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht blau, wodurch es sich von Zellstoff unterscheidet, und eben so löst es sich in Chlorzink, aber die Lösung wird durch Jod nicht blau. Von dem Schweizer'schen Reagens wird es zwar leicht gelöst, aber die Lösung durch Salzsäure nicht wieder gefällt, während Alkohol darin einen Niederschlag bewirkt.

Kocht man eine Lösung von 4 Theilen Kalihydrat in 96 Theilen Alkohol mit Lichenin in einer zugeschmolzenen Glasröhre 48 Stunden lang im Wasserbade, so erzeugt sich ein braunes nach angebranntem Zucker riechendes Liquidum, welches in einem Falle aus einer alkalischen Kupferlösung Kupfer reducirte, aber in einem anderen Falle nicht; das an den Wänden der Röhre anklebende Lichenin bildete beim Kochen mit Wasser noch eine feste Gelee

und betrug noch 60 Procent, woraus erhellt, dass es von einer alkoholischen Kalilösung weit stärker afficirt wird, als wie Stärke.

Das Lichenin löst sich leicht in Kalilauge und in Natronlauge, und die Lösungen darin geben mit Alkohol weisse Niederschläge, welche Kali und Natron gebunden enthalten, aber nicht in bestimmten Atomverhältnissen.

Die Lösung des Lichenins in Wasser wird durch Bleiessig gefällt, aber der Niederschlag variirt je nach der Dauer des Waschens im Gehalt an Bleioxyd von 42,92 bis 50,3 Proc., und kann derselbe also nicht zur Bestimmung des Atomgewichts vom Lichenin verwandt werden, wie solches Mulder gethan hat, indem er dasselbe = 2042,04 annehmen zu können glaubte, während er es nach der Menge von Ammoniakgas, welche das Lichenin absorbirt, zu 2018 berechnete. Das Lichenin ist offenbar als der eigentlich die Gallert oder Gelee bildende Körper in wohl allen Flechten anzusehen. — Der

Jodbläuende Stoff wird also durch Jod blau, löst sich in *kaltem* Wasser auf, schwieriger und nur theilweise in heissem Wasser. In Alkohol und Aether ist er, gleichwie in Lichenin, unlöslich. Die Lösung in Wasser wird durch Alkohol, gleichwie die von Lichenin, flockig gefällt, aber während der Niederschlag vom Lichenin flockig bleibt, backt der von dem Jodbläuenden Stoff sehr bald zu einer zähen und klebrigen Masse zusammen. Durch mehrere Tage langes Kochen des Jodbläuenden Stoffs mit Wasser in einem offenen Gefässe verliert er nicht die Eigenschaft, durch Jod blau zu werden; die dabei sich erzeugenden Häute lösen sich aber nicht mehr in siedendem Wasser, worin er, nach Dragendorff's Angaben, mit dem Amidulin übereinstimmt. Wurde er aber mit der 10fachen Menge Wasser 4 Wochen lang in einer zugeschmolzenen Röhre alle Tage bis zu +100° erhitzt, so war die Flüssigkeit braun gefärbt; Alkohol schied daraus einen reichlichen Niederschlag ab, der sich mit Jod schwach violett färbte, und in dem Filtrat davon konnte deutlich etwas erzeugter Zucker erkannt werden. Während also unter denselben Umständen das Lichenin weder in Zucker noch in den Jodbläuenden Stoff übergeht, verliert der in Rede stehende Körper allmälig seine Eigenschaft durch Jod blau zu werden, und geht er zu einem kleinen Theil in Zucker über.

Durch Malzauszug, Speichel, Pankreas-Auszug und Magensaft geht der Jodbläuende Stoff nicht in Zucker über, wodurch sich derselbe von Stärke und Amidulin wesentlich unterscheidet.

Der Jodbläuende Stoff ist wasserhaltig und bei + 120° verliert er 11,7 bis 12,4 Proc. Wasser.

Durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verwandelt sich der Jodbläuende Stoff, gleichwie das Lichenin, in gährungsfähigen Zucker = $C^6H^{12}O^6$.

Ein dem Dextrin entsprechender Körper konnte aus dem Jodbläuenden Stoff nicht erzeugt werden.

Der Jodbläuende Stoff löst sich weder in kaltem noch in heissem Eisessig, und er kann auch nicht, wie das Lichenin, Wasser gegen Essigsäure auswechseln. Während also das Lichenin den dreiatomigen Alkoholen anzugehören scheint, kann man den Jodbläuenden Stoff nicht dazu rechnen.

Unter denselben Umständen, wie sich das Lichenin mit einer 4procentigen Lösung von Kali bis auf 60 Proc. vermindert, reducirt sich der Jodbläuende Stoff nur etwa um 1 Proc., und erzeugt er dabei auch keinen Zucker. Er färbt sich durch Jod zwar noch immer blau, löst sich aber nur spurweise in kaltem Wasser und nur äusserst schwer in siedendem Wasser, und hat er sich dabei also in eine unlösliche Modification umgewandelt.

Von einer 30procentigen Kalilauge oder Natronlauge wird der Jodbläuende Stoff selbst in 24 Stunden nur in geringer Menge aufgelöst, auch erzeugt sich dabei keine Verbindung mit Kali oder Natron, wie solches bei dem Lichenin der Fall ist.

Der Jodbläuende Stoff dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts, während das Lichenin optisch inactiv ist.

Der Jodbläuende Stoff ist in Ammoniakliquor etwas löslich, das Lichenin dagegen darin unlöslich.

Die Lösungen vom Lichenin und von dem Jodbläuenden Stoff werden beide weder durch Eisenchlorid, noch durch Borax und salpetersaures Quecksilberoxydul verändert.

Eine Verwandlung des Lichenins in den Jodbläuenden Stoff ist Berg eben so wenig gelungen, wie eine Umwandlung des letzteren in das erstere.

Berg prüfte dann noch einige andere Flechten auf den Gehalt an Lichenin und dem Jodbläuenden Stoff, nämlich:

Parmelia parietina. Evernia Prunastri
Parmelia saxatilis. Sticta pulmonacea

aber ohne klare Resultate darüber vorzulegen. Einige davon scheinen jedoch den Jodbläuenden Stoff zu enthalten. —

Filices. Farrn.

Cibotium Barometz J. Smith. Ueber die *Spreublättchen*, Paleae stypticae, dieses und ähnlicher baumartiger Farrn sind unter der Ueberschrift „Ueber Pinawar-Djambê" in dem „Archiv der Pharmacie CCIII, 263" einige Mittheilungen aus einer in dem „Journal de Medicine et de Pharmacologie de Bruxelles, 1 Jan. 1873" erschienenen Abhandlung von Cantani und Legedank gemacht worden, worin mehrere Unrichtigkeiten und Verwechslungen vorkommen. Es existiren davon z. B. in Rücksicht auf Holländisch-Indien allerdings 2 Arten, nämlich

1. *Penawar* (nicht „Pinawar") von Cibotium Barometz s. Cummingii, welcher Drogue man auch das Wort „Dijambi" beilegen kann, wenn man die Heimathstelle (Dijambi auf Sumatra) des Farrns bezeichnen will, und

2. *Pakoe-Kidang* von Alsophila lurida, Chnoophora tomentosa und Balantium chrysostrichum auf Gebirgen in der Provinz Palembang auf Java. Diese Art kommt anscheinend nur noch allein in den europäischen Handel.

Genauere und überhaupt richtige und ausführlichere Nachrichten darüber sind in mehreren früheren Jahresberichten, namentlich für „1856 S. 9; für 1857 S. 11 und für 1860 S. 15, referirt worden.

Die Abhandlung von Legedank ist auch vollständig im „Journ. de Pharm. d'Anvers XXIX, 105" mitgetheilt worden.

Gramineae. Gramineen

Agropyrum repens. An die im vorigen Jahresberichte S. 22 mitgetheilteu Resultate einer gemeinschaftlichen Untersuchung der sogenannten *Quecken* von Ludwig & Müller hat nach dem Ableben des ersteren der letztere (Archiv der Pharmacie CCII, 500 bis 510 und CCIII, 1—18) die Ergebnisse angeschlossen, welche er bei einer weiteren Verfolgung der Untersuchung erzielte, und welche nun klarer die Natur der Bestandtheile in den Quecken ausweisen, welche in der früheren gemeinschaftlichen Arbeit so eigenthümlich und chemisch unverständlich als *Gummi* und als *Uebergangsstufen* zwischen diesem Gummi und Fruchtzucker individualisirt wurden. Aus seinen neuen Versuchen hat es sich nämlich herausgestellt, dass jenes Gummi eine eigenthümliche Stärkeform ist, die sich am nächsten dem Inulin anschliesst, in Folge dessen er dieselbe *Triticin* nennt, und dass der Zucker in den Quecken ausschliesslich nur *Fruchtzucker* ist.

Von diesem Fruchtzucker fand Müller in 4 verschiedenen Sorten von Quecken 2,45, 2,7, 2,81 und 3,33 Procent. *Rohrzucker* und *Traubenzucker* hat er auch dieses Mal nicht darin auffinden können, und den *Graswurzelzucker* von Pfaff erklärt er auch jetzt wieder für *milchsauren Kalk* mit anhängendem Fruchtzucker, dem sich in manchen Fällen vielleicht auch *Mannit* zugesellen kann, aber jedenfalls sind dieser Mannit und der milchsaure Kalk keine natürliche Bestandtheile der Quecken, indem Müller sie weder darin, noch in dem Mellago Graminis aufzufinden vermochte, so dass sie, wenn sie sich in dem letzteren einmal vorfinden sollten, erst durch eine Art Gährung aus dem Fruchtzucker oder dem Triticin erzeugt seyn müssen, namentlich wenn die Abkochung der Quecken in wärmerer Jahreszeit nicht rasch zum Mellago verdunstet wird, zumal Müller aus einem mit etwas kohlensaurem Kalk versetzten Auszuge von 100 Grammen Quecken nach 5tägigem Stehen bei + 30° schon 5 Grammen milchsauren Kalk darzustellen vermochte.

Das *Triticin* wird aus den Quecken auf folgende Weise am zweckmässigsten gewonnen: Man extrahirt dieselben getrocknet und gehörig zerschnitten in einem Deplacirungs-Apparate mit heissem 25—30procentigen Spiritus, lässt dann noch mehrere Male

Wasser durchgehen, versetzt das Percolat mit Bleiessig, bis dadurch kein Niederschlag mehr erfolgt, filtrirt, befreit das Filtrat vom überflüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdunstet das Filtrat auf einem Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz und vermischt den Rückstand mit seinem mehrfachen Volum eines starken Alkohols, wodurch sich nun unreines Triticin ausscheidet. Zur Reinigung wird dasselbe so oft wiederholt mit starkem Alkohol gewaschen, in Wasser wieder aufgelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt und dabei zur besseren Abscheidung des Niederschlages etwas frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd zugesetzt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, das Filtrat mit starkem Alkohol ausgefällt und das Triticin dann damit gewaschen, bis die Lösung desselben in Wasser nicht mehr durch Bleiessig getrübt wird. Hierauf löst man das Triticin in seiner 8—10fachen Menge Wasser, behandelt die Lösung mit frisch aufgeglühter und ausgewaschener Thierkohle, bis sie nur noch geblich gefärbt erscheint, filtrirt, verdunstet das Filtrat angemessen, bringt es nun in einen Dialysator und lässt es darin 5 bis 6 Tage verweilen, während welcher man das Wasser im Exarysator täglich erneuert und das Filtrat im Dialysator alle Mal dann, wenn es sich zu sehr verdünnen sollte, angemessen verdunstet und in denselben wieder eingiesst. Wird dann daraus das Triticin mit starkem Alkohol ausgeschieden, mit demselben noch mehrere Male ausgewaschen, auf flachen Porcellanschalen in dünnen Schichten bei + 80 bis 100° getrocknet, zum feinen Pulver gerieben und dann nochmals bei + 100 bis 110° völlig ausgetrocknet, so hat man ein möglichst reines Triticin vor sich, Die Quecken enthalten davon 6 bis 8 Proc., aber auf die angeführte Weise erhält man daraus nur 1,5 bis 2 Proc., weil durch die voluminösen Niederschläge etc. die übrigen Procente verloren gehen.

Das bei + 110 getrocknete Triticin ergab bei 4 sorgfältig ausgeführten Elementar-Analysen allerdings einen Gehalt von 0,54 bis 0,755 Proc. Stickstoff, welchen Müller aber nicht als dem Triticin, sondern noch einem anderen beigemengten und nach dem vorstehenden Bereitungs-Verfahren nicht abscheidbaren stickstoffhaltigen Körper angehörig betrachtet, aber im Uebrigen den Gehalt an C, H und O in solchen relativen Verhältnissen, dass sie nicht allein unter sich, sondern auch mit der von Müller dafür aufgestellten Zusammensetzungsformel $C^{12}H^{22}O^{11}$ sehr gut übereinstimmen, zufolge welcher es mit dem Rohrzucker isomerisch ist (wahrscheinlicher aber metamerisch erscheint). Mit dem Arabin, dem man früher auch die Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ beilegte, kann das Triticin natürlich nicht mehr verglichen werden, seitdem Graeger (Jahresb. für 1870, S. 219) eine ganz andere Zusammensetzung dafür nachgewiesen hat.

Das getrocknete Triticin ist im Ansehen gummiähnlich, in dünnen Schichten durchsichtig, zerrieben ein weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, und so hygroscopisch, dass es auf einem Uhrglase in einem sehr feuchten Zimmer bei gewöhnlicher Luft-

temperatur innerhalb 2 Tage 10 bis 12 Proc. Wasser aufnimmt und dann nicht mehr pulverisirbar ist, dass es ferner darauf im Keller noch weitere 19,48 Proc. Wasser bindet und damit zu einem dicken Syrup zerfliesst, welcher mithin 31,3 Proc. Wasser enthält.

Es ist unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, wenig löslich in 80 bis 90procentigem Alkohol, reichlicher in verdünnterem Spiritus, und wird auch aus einer concentrirten Lösung in Wasser nicht völlig durch starken Alkohol gefällt. Dagegen löst es sich nach allen Verhältnissen in Wasser, die Lösung darin reagirt völlig neutral und dreht die Polarisationsebene des Lichts bei + 16 bis 20° um 50,°2 nach Links.

Beim *Erhitzen* schmilzt das Triticin bei + 150°, gibt Wasser ab, und verwandelt sich darauf bei + 160° vollständig in eine braune, caramelartige, süss schmeckende und in Alkohol lösliche Masse. Weit langsamer und vollständig erfolgt diese Veränderung auch schon bei + 130°.

Das Triticin ist fähig, sich 1 Atom Wasser zu assimiliren und dadurch in 2 Atomen Fruchtzucker (1 = $C^6H^{12}O^6$) überzugehen, dessen Entstehen sich durch sein mehr als doppelt so grosses Rotationsvermögen kundgibt. Diese Verwandlung findet statt 1) *langsam* und unvollkommen, wenn man die Lösung in Wasser kocht; 2) weit *rascher* und vollkommen, wenn man die Lösung in Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, bei + 100° schon in 12 Stunden und noch schneller bei + 110°; 3) *sehr rasch und vollständig* beim gelinden Digeriren mit Diastas oder mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsänre oder Salpetersäure, während Hefe diesen Einfluss nicht ausübt; 4) *ziemlich rasch* auch beim Erhitzen mit Essigsäure, Weinsäure oder Oxalsäure.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt damit unter schwacher Braunfärbung eine *Triticinschwefelsäure*, die mit Baryt ein in Wasser lösliches Salz bildet.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht bringt mit dem Triticin unter Entwickelung rother Dämpfe nur Oxalsäure, aber keine Schleimsäure hervor, und *rauchende Salpetersäure* erzeugt damit eine wachsartige und nicht explosive, aber beim Erhitzen rasch verbrennende Nitroverbindung.

Kalilauge und *Natronlauge* trüben die Lösung des Triticins in Wasser nicht, fügt man aber der damit versetzten Flüssigkeit noch Alkohol hinzu, so erzeugt sich ein käsiger und zu einem knetbaren Klumpen zusammenballender Niederschlag, welcher von ersterer Kali und von letzterer Natron enthält, und welche beide eine wenig beständige Verbindung des Triticins mit Kali oder Natron zu seyn scheinen, die vom Kali vielleicht = $C^{12}H^{20}O^{10} + KO + 3HO$. Beide Verbindungen verlieren beim Waschen mit Wasser etwas Kali, lösen sich aber in mehr Wasser auf, und die Lösung gibt dann mit Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chloraluminium, schwefelsaurem Zinkoxyd und essigsaurem Bleioxyd *weisse*, mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen *grünen*, Eisenchlorid einen *braunen*, schwefelsaurem Kupferoxyd

einen *blaugrünen*, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul *schwarze*, Quecksilberchlorid einen *rothgelben*, und mit Goldchlorid und Platinchlorid *braunschwarze Niederschläge*, welche meist sehr gelatinös sind, sich nicht im Ueberschuss lösen, und von Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht gelösst werden, und welche bestimmte Verbindungen des Triticins mit den Oxyden der genannten Salze zu seyn scheinen, zumal eine Lösung des Triticins in Wasser mit Kalkwasser und mit Barytwasser einen weissen Niederschlag gibt, wovon der mit dem letztern bei der Analyse nach der Formel $BaO + C^{24}H^{42}O^{21} + BaO + 4HO$ zusamengesetzt gefunden wurde, und der Niederschlag, welcher in einer Lösung von Triticin in Wasser entsteht, wenn man sie mit viel Alkohol versetzt und nun eine Lösung von Bleiessig zufügt, der Formel $PbO + C^{12}H^{20}O^{10}$ entsprach.

Aus der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung reducirt Triticin nur sehr langsam und spurweise Kupferoxydul, ähnlich also wie das Dextrin.

Durch *Mangansuperoxyd* und Schwefelsäure verwandelt sich das Triticin in Ameisensäure etc., und findet dieses auch mit Bleisuperoxyd beim Kochen statt.

Müller hat das Triticin bis jetzt noch in keinem anderen Pflanzentheil gesucht und gefunden, aber er hält es für möglich, dass das von Busse (Jahresb. für 1866 S. 11) in grünen Waizenpflanzen und in frischen Waizenkörnern gefundene „linksdrehende Gummi" vielleicht dieses Triticin gewesen seyn könne.

Wie schon oben erwähnt, konnte die ganze Menge des Triticins nicht aus den Quecken isolirt dargestellt werden, und bestimmte Müller daher die oben angegebenen 6 bis 8 Procent auf die Weise, dass er aus einer bestimmten Menge der Quecken einen Auszug mit Alkohol bereitete, darin mittelst der Fehling-schen alkalischen Kupferlösung den vorhandenen Fruchtzucker bestimmte, dann einen eben solchen Auszug mit Schwefelsäure bis zur Verwandlung des Triticins in Fruchtzucker behandelte, darin nun jenen und diesen zugleich mit der Fehling'schen Lösung ermittelte und von der Summe den ersteren abzog. Die hierbei so wohl von dem Fruchtzucker als auch von dem Triticin gefundenen variirenden Mengen berechtigen zu der Annahme, dass sie in genetischer Beziehung stehen und zwar so, dass mit der Zunahme des Zuckers sich der Gehalt an Triticin vermindert, der erstere also aus diesem seinen Ursprung nimmt.

Zum Schluss führt Müller noch an, dass die Quecken neben dem Triticin und dem Fruchtzucker nicht unbeträchtliche Mengen von sauren äpfelsauren Salzen und als einen Hauptbestandtheil noch einen in Wasser löslichen, *stickstoffhaltigen* und *gummiartigen Körper* enthielten, der durch Bleizucker und Bleiessig gefällt werde, beim Verdunsten sich rasch braun färbe, geschmacklos sey, die Fehling'sche alkalische Kupferlösung reducire, durch Barytwasser nicht gefällt werde, und welcher 10,5 bis 11,5 Proc. von den Quecken betrage, den er aber noch nicht näher untersucht

hätte. — Uebrigens liefern die trocknen Quecken ungefähr $4^1/_2$ Proc. einer an Kieselerde reichen Asche.

Reichardt (am angef. O. S. 18) hat hiezu eine Nachschrift verfasst, worin er der Nachweisung des Triticins ein grosses Interesse zuerkennt, und dann über die Arbeit von Scheibler über das Vorkommen der Arabinsäure in der Zuckerrübe und über Arabinzucker (S. 13 dieses Berichts) specielle Mittheilungen macht, wonach es fast den Anschein gewinnt, dass jene Arabinsäure (Rübengummi) = $C^{12}H^{22}O^{11}$ mit dem Triticin identisch oder wenigstens isomerisch sein könnte.

Smilaceae. Smilaceen.

Smilax China. In ähnlicher Weise, wie schon Batka (Jahresb. für 1853 S. 22), aber wissenschaftlicher, sucht jetzt auch Sandahl (aus dem Nordiskt medicinsk Arkiv IV. Heft 3 in „N. Jahrbuche für Pharmacie XXXIX, 81—86“) nachzuweisen, dass die von dieser Smilax-Art abgeleitete und gewöhnlich

Chinawurzel, Radix Chinae ponderosae, genannte Drogue aus China weder eine wirkliche Wurzel noch ein wahres Rhizom seyn kann, aber auch nicht völlig dem botanischen Begriff von Knollen, Tuber, entspricht, sondern dass es Sarmenta sind, an denen sich, oft zu mehreren hinter einander perlschnurartig, eigenthümliche Verdickungen entwickeln, welche die sogenannte Chinawurzel betreffen (ähnlich also, wie solches auch von der sogenannten Radix Cyperi rotundi bekannt ist. Sandahl fand nämlich unter dieser Drogue in einer Apotheke viele kleinere und mittelgrosse Knollen, die durch einen abgerundeten oder zuweilen auch abgeplattenen, verhältnissmässig schmalen Strang oder Ausläufer (Stolo) perlschnurartig vereinigt waren, und nachdem er an die besondere Eigenthümlichkeit der der monocotyledonischen Gattung Smilax angehörenden Arten erinnert, dass sie im Stengel eine ganz andere Ordnung der Gefässbündel, wie in der Wurzel besitzen, indem dieselben in der Masse des Stengels ohne bestimmte Ordnung, dagegen in der Wurzel um die Mitte ringförmig placirt sind, beschreibt er die in der Apotheke aufgefundenen Exemplare nach genauerer Untersuchung wie folgt:

Die Stränge oder Ausläufer zeigen auf dem Querschnitt eine ganz dünne Rinde, zu äusserst bestehend aus tangential ausgestreckten, etwas verdickten und braungefärbten Zellen, und nach innen zu aus einigen Schichten dünnwandiger Zellen, unter denen hier und da sich Zellen mit braunem Farbstoff vorfinden. Innerhalb der Rinde beobachtet man durch die ganze Masse der Ausläufer zerstreut und dessen Holzlager ausmachend Gruppen von 2 oder 3 grösseren treppenartigen Gefässen, umgeben von Holzparenchym von mehr oder weniger verdickten Holzzellen. Die gefundenen secundären Ablagerungen in diesen Holzzellen können ganz die Zellenhöhle füllen, weshalb diese Zellen mit ihren aus dem dunklen Mittelpunkte radiirenden Poren-Canälen an die Bastzellen

bei den Chinarinden erinnern. Eine solche Anordnung und Beschaffenheit der Elementartheile macht es unzweifelhaft, dass die Stränge keine Wurzelbildungen, sondern unterirdische Stämme sind.

Sandahl glaubt dann annehmen zu dürfen, dass es, ähnlich wie bei den Kartoffeln, die Spitze von Ausläufern sei, welche sich zu den grösseren und kleineren, mitunter auch ungewöhnlich grossen Knollen, wie sie der Handel darbietet, verdicke, und dabei eine reichliche Ablagerung von Stärke stattfinde. Diese Stärke-Ablagerung tritt gewöhnlich vor und zwischen den äussern Gefässbündeln des Ausläufers auf, wodurch innerhalb ein breiter Gürtel von dünnwandigen, mehrseitigen Parenchymzellen entsteht, welche mit kantigen, bisweilen abgestumpften, kegelförmigen, ziemlich grossen, von 3 bis 5 zu Gruppen vereinigten Stärkekörnern ganz vollgepackt sind. Dieser Gürtel zeigt hier und da ein Gefässbündel und zerstreute Zellen mit Farbstoff, welche die centralen Gefässbündel des Ausläufers umgeben, zwischen denen nur eine unbedeutende Ablagerung von Stärke entsteht, und verläuft somit in diesem Falle als ein etwas verdickter Strang durch die Mitte des Stengelknollens. Dieses Verhalten zeigte sich an einem durch Insectenlarven zerstörten Knollen; die Larven vermochten nicht die in der Mitte verlaufenden dichter liegenden Gefässbündel zu zernagen, während sie das umgebende stärkereiche Parenchym fast vollständig verzehrt hatten, jedoch mit Ausnahme einiger Reste in der Nähe der Rinde, dessen verdickte und also festere Zellen den Larven nicht geschmeckt hatten. Die Stärke-Ablagerung kann auch ausnahmsweise gleichsam bloss in einer Richtung vor und zwischen einigen Gefässbündeln an nur einer Seite des Ausläufers auftreten, und die auf diese Weise sich bildenden Stengelknollen sitzen dann entweder da als ein Anhang des Ausläufers, welcher sich ganz unverändert neben einer Seite des Knollens fortsetzt, oder auf den einseitig entwickelten Stengelknollen mit einem kleinen schmalen Ringe von stärkehaltigem Parenchym, über der entgegengesetzten Seite des Ausläufers, der übrigens unverändert seinen Weg fortsetzt, umfasst. Durch eine ähnliche einseitige Entwickelung des stärkeführenden Parenchyms um die auseinander gewichenen Gefässbündel entsteht sodann der grösste Theil jener polymorphen Erhöhungen und Knoten, welche die Chinaknollen auszeichnen.

Sandahl hält es daher für unbetreitbar, dass die officinelle Drogue *Tuber Chinae* bezeichnet werden müsse, wie solches auch schon Schroff, Flückiger etc. gethan haben. Er verkennt jedoch nicht, dass den Knollen die Augen oder Knospen fehlen, welche auf dieselbe Weise wie bei den Kartoffeln angelegt sind, aber nichts desto weniger schiessen Stengel an verschiedenen Theilen der Knollen auf, deren Bildung im Wesentlichen mit den Typus der unterirdischen Axen, welche die meisten Schriftsteller mit den Namen „*Tuber*“ bezeichnen, übereinzustimmen scheint.

Abstammung. Bisher hat man bekanntlich die Chinaknollen als das Product der Linné'schen *Smilax China* betrachtet, aber Sandahl hebt darüber hervor, dass diese Smilax-Art nach neueren Botanikern wohl eine zweifelhafte Pflanze sey, aber doch entschieden die *Smilax ferox* Wallich betreffe, dass ferner nach P. Smith die Stammpflanze der *Smilax lancifolia* Roxb. nahe stehe, dass nach Roxburgh die Knollen der *Smilax glabra* Roxb. im Ansehen nicht von der Drogue des Handels unterschieden werden könnten und dass Dr. Hance von Mr. Bowro ein lebendes Exemplar von Smilax glabra mit herabhängenden, stark fibrösen, hie und da zu grossen Tubera verdickten fibrösen Wurzeln erhalten habe, welche mit den in Canton käuflichen Chinawurzeln identisch waren. Da man nun von dieser Drogue oft grosse Massen im frischen Zustande an öffentlichen Plätzen in Canton zum Trocknen ausgebreitet zu sehen bekomme, so ist Sandahl der Meinung, dass sie von einer oder einigen der 6 Smilax-Arten gewonnen werde, welche Bentham in seiner „Flora Hongkongensis" aufführe, weil in der Gegend von Canton sonst keine Arten wachsen, und dass daher in Canton wohl eine sichere Aufklärung über den Ursprung der Chinaknollen zu erreichen seyn werde.

Diese bei uns ziemlich in Vergessenheit gerathene Drogue muss aber doch irgendwo noch häufig angewandt werden, indem nach Sandahl die Ausfuhr aus Canton im Jahre vom 1. Juli 1870 bis dahin 1872 noch 99908 englische Pfund betragen hat.

Hance (H. Journal of Botany 1872 Nr. 112, p. 102) scheint so glücklich gewesen zu seyn, den Ursprung der Chinawurzel nachzuweisen, indem er von Hrn. Bowro in Canton eine lebende Pflanze mit Wurzeln bekam, welche zwar keine Blüthen trug, die er aber doch als

Smilax glabra zu recognosciren vermochte, von deren Wurzel schon Roxbourgh angegeben hat, dass sie von unserer Chinawurzel nicht zu unterscheiden sey. An den starken fasrigen wahren Wurzeln hatten sich stellweise solche knollenartige Verdickungen erzeugt, dass sie mit unserer sogenannten Chinawurzel völlig übereinstimmten.

Webb (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 762) hat die sogenannte Chinawurzel im Handel durch *Pachyma Cocos* substituirt angetroffen. Es ist das aber ein in China und Carolina vorkommender unterirdischer *Pilz*, welchen man doch wohl nicht leicht mit der Chinawurzel wird verwechseln können. Das Vorkommen für dieselbe erklärt sich aber leicht daraus, dass man ihn in China unter dem Namen *Pe-fa-lin* zu Heilmitteln verwendet, und dass Europäer ihn *weisse Chinawurzel* (Radix chinensis alba) nennen. In Amerika gebraucht man diesen Pilz unter den Namen „Indian Bread" als Nahrungsmittel.

Asparagus communis. Bei den bekannten jungen *Spargeltrieben* hat Thumbach (Buchn. N. Repert. XXII, 391) nachgewiesen, dass die Spitzen (Köpfe) derselben fast ganz frei von

Zucker sind, der untere Theil derselben dagegen 1,7 bis 2 Proc. eines Zuckers enthält, welcher aus der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung sogleich Kupferoxydul ausschied. Der angewandte Spargel war von Algier hergekommen.

Palmae. Palmen.

Phoenix dactylifera. Ueber den *Dattelbaum* und seine Producte hat Gastinel Bey (Americ. Journ. of Pharmacy. 4. Ser. III, 405) sehr interessante Nachrichten gegeben. Als Bestandtheile der Früchte (Datteln) führt er auf

Krystallisirbaren Zucker	Albumin,
Unkrystallisirbaren Zucker	Parenchym,
Schleim	Zellstoff,
Gummi	Wasser,
Mineralische Salze	Cumarin.

Das *Cumarin* $= C^{18}H^{12}O^{4}$ (Jahresb. für 1867 S. 17) scheint G. Bey darin neu entdeckt zu haben. Im Uebrigen muss Ref. die keinen kürzeren Auszug gestattende Abhandlung der Nachlese überlassen.

Piperaceae. Piperaceen.

Cubeba officinalis. Angeblich zu derselben Zeit, wie Schmidt (Jahresb. für 1870, 51), hat sich auch Schulze (Archiv der Pharmacie CCII, 388) mit einer chemischen Untersuchung der *Cubeben* beschäftigt, seine Resultate, welche in Betreff der *Cubebensäure* etwas abweichen, aber erst jetzt mitgetheilt. Bei dieser Untersuchung diente ihm die Bereitungsweise der Cubebensäure von Bernatzik (Jahresb. für 1865, S. 15) als Leitfaden, und operirte er demnach in folgender Art:

Er zog 250 Grammen grob gepulverter Cubeben in einem geeigneten Extractions-Apparate mit Aether von 0,728 spec. Gew. aus, bis derselbe völlig farblos durchging, destillirte von den vermischten klaren Auszügen den Aether vollkommen ab, erhitzte den Rückstand mit einer Natronlauge von 1,081 spec. Gewicht (8,487 Proc. NaO-Gehalt) und stellte zum Erkalten ruhig, wobei sich auf der Oberfläche eine Schicht von Seife ansammelte und in der darunter befindlichen Flüssigkeit Krystalle erzeugten. Darauf wurde die Seife abgenommen, dieselbe nochmals mit gleich starker Natronlauge gekocht und erkalten gelassen, wobei sich die Seife wieder abschied und in der Flüssigkeit wieder Krystalle in geringerer Menge bildeten. Nachdem die Krystalle aus beiden Flüssigkeiten gesammelt worden waren, gaben diese nach weitern Verdunsten noch eine geringe Menge von jenen Krystallen, und aus der Flüssigkeit fällte Chlorbarium dann nur kohlensauren Baryt. Die Krystalle waren nun *cubebensaures Natron.*

Die abgenommene Seife wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit einem gleichen Volum höchst rectificirtem Alkohol vermischt, wodurch eine emulsionsartige Flüssigkeit entstand, die sich

erst im Laufe mehrerer Tage klärte, indem sich oben eine Oelschicht ansammelte, welche, wie die darunter stehende Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt waren, die sich bei der Prüfung als *Cubebin* erwiesen. Die von der Oelschicht und den Krystallen getrennte Flüssigkeit schied mit Salzsäure braunes weiches *Harz* ab und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit war Glycerin nicht aufzufinden.

Um nun von den genannten Körpern eine grössere Menge zu erhalten, extrahirte Schulze noch 750 Grammen grob gepulverter Cubeben vollständig mit 6 Liter Spiritus von 0,83 spec. Gewicht, destillirte von den vermischten und filtrirten Auszügen den Alkohol ab und behandelte den Rückstand in ähnlicher Weise, wie vorhin den von dem Aetherauszuge.

Nach wiederholten Umkrystallisirungen waren die Krystalle von dem cubebensauren Natron feine weisse Nadeln, die sehr bitter schmeckten und im Gaumen ein Kratzen bewirkten, sich im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch dunkel färbten, und durch concentrirte Schwefelsäure eine schön carmoisinrothe Farbe annahmen, welche aber durch vieles Wasser verschwand. Aus der Lösung dieses Salzes schied verdünnte Schwefelsäure die Cubebensäure als eine harzige Masse ab, welche mit derselben Säure und dann mit Wasser gewaschen, nun in Alkohol gelöst, durch Bleiessig daraus gefällt, aus dem Bleisalz in Alkohol durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden und aus dem Filtrat durch Verdunsten wieder gewonnen als eine schwach gelbliche zwischen den Fingern erweichende harzige Masse auftrat, welche weder aus Aether und Chloroform, noch aus Schwefelkohlenstoff, Benzin und Petroleumäther krystallisirt erhalten werden konnte und sich an der Luft rasch dunkel färbte. Die Cubebensäure schmilzt bei $+45°$ (nach Schmidt bei $+56°$), ist nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen unter Schwärzung und verbrennt dann mit stark russender Flamme. Das Natronsalz dieser Säure fällt die Salze der alkalischen Erden und Metalloxyde, aber diese Niederschläge liessen sich nicht krystallisiren. Die Cubebensäure bildet ferner, wie schon angeführt, mit concentrirter Schwefelsäure eine schön carmoisinrothe Lösung, die sich mit Salpetersäure unter Gasentwickelung braun färbt, aber sowohl beim Verdünnen mit Wasser ohne Trübung als auch durch übermangansaures Kali farblos wird.

Bei einer mit dieser Cubebensäure ausgeführten Elementar-Analyse bekam Schulze Zahlenresultate, welche mit der von ihm dafür berechneten Formel $HO + C^{28}H^{30}O^{7}$ sehr gut übereinstimmen, und eben so führte eine Analyse des Natronsalzes zu der Formel $NaO + C^{28}H^{30}N^{7} + 4HO$.

Die von Schmidt für diese Cubebensäure gefundene Zusammensetzungsformel $= 2HO + C^{26}H^{24}O^{12}$ weicht mithin gar sehr davon ab.

Das *Cubebin*, wie es bei der oben erwähnten Behandlung der Cubeben erhalten wurde, zeigte alle die schon von Soubeiran & Capitaine davon angegebenen Eigenschaften.

Das *Weichharz* war braun, konnte durchaus nicht krystallisirt werden, hatte Pillenconsistenz, erweichte sehr leicht zwischen den Fingern, löste sich in Aether und Chloroform leicht, aber in Alkohol schwer. Concentrirte Schwefelsäure gab damit eine schmutzig braune Mischung, die sich durch Salpetersäure schön purpurroth, dann violett und schliesslich wieder braun färbte.

Cupressineae. Cupressineen.

Juniperus communis. Die *Wachholderbeeren* sind von Donath (Chemisches Centralblatt 3. Ser. IV, 457) analysirt worden und hat er daraus nach Procenten erhalten:

Aetherisches Oel	0,91,
Juniperin	0,37,
Ameisensäure	1,86,
Essigsäure	0,94,
Aepfelsäure (gebunden)	0,21,
Oxalsäure	Spur,
Wachsähnliches Fett	0,64,
Grünes Harz	8,46,
Braunes hartes Harz	1,29,
Pektin	0,73,
Proteinstoffe	4,45,
Zucker	29,65,
Zellstoff	15,83,
Unorganische Körper	2,33,
Wasser	29,44.

Das *Juniperin* ist derselbe Körper, welchen Steer (Jahresb. für 1856 S. 18) aufgestellt hat, und ist auch die chemische Natur desselben durch Donath noch nicht genügend aufgeklärt worden.

Taxineae. Taxineen.

Podocarpus cupressina var imbricata. In dem Holze eines alten Exemplars dieser Taxinee hatte De Vry während seines Aufenthalts auf Java eine krystallinische Harzmasse gefunden und nach seiner Zurückkunft nach Europa an Oudemans jun. zur chemischen Prüfung übergeben, und hat dieser nun (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 1122) darin eine neue Harzsäure gefunden und diese

Podocarpinsäure genannt. Dieselbe bildet blendend weisse Nadeln oder kleine, aber deutlich rhombische Krystalle, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Sie ist nach der Formel $C^{34}H^{44}O^{6}$ zusammengesetzt und bildet mit Basen eigenthümliche Salze, wovon Oudemans mehrere dargestellt und beschrieben hat, gleichwie auch mehrere Verwandlungsproducte.

Die ausführliche Arbeit über diese Podocarpinsäure hat Oudemans nachher in den „Annal. der Chemie und Pharmacie CLXX, 213—282“ mitgetheilt.

Cupuliferae. Cupuliferen.

Quercus Suber. Das specifische Gewicht des reinen *Korks* hat Rollmann (Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 465) bei 4 genauen Versuchen an tadellosen Proben nur zu 0,12, 0,15, 0,18 und 0,195 gefunden, während man es nach Muschenbrock's Bestimmung noch allerwärts zu 0,24 angegeben findet und in Graham-Otto's Lehrbuch selbst ein ausgerechnetes Beispiel mit diesen Quotienten vorkommt.

Korke. Im „Gewerbeblatt für Württemberg“ und „Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 928“ wird vor den Ankauf von Korken gewarnt, die man in England immer ausgedehnter aus schon gebrauchten Korken in der Weise den ungebrauchten so täuschend ähnlich herstellt, dass man sie ringsum beschneidet, und dass man sie erst bei genauer Untersuchung herausfindet. Früher wurden diese regenerirten Korke wegen ihres billigen Preises von Tinten-Fabrikanten gekauft, in jüngster Zeit sollen sie aber auch von Weinhändlern, Bierverkäufern etc. angewandt werden, was sehr bedenklich erscheint, weil man ja nicht wissen kann, welche nachtheiligen und selbst giftigen Flüssigkeiten, vorher damit verschlossen gewesen und davon eingesogen worden waren. Namentlich wird man also auch bei den kleinen Medicin-Korken in Apotheken darauf zu achten haben. — Wie sich doch solche neue und ungewohnte Industriezweige stillschweigend entwickeln können!

Cannabineae. Cannabineen.

Cannabis indica. Die beiden Bang und Gunjah genannten Droguen von diesem Hanf (Jahresb. für 1845 S. 25 und für 1846 S. 35), so wie die gewöhnlichsten daraus bereiteten Berauschungspräparate (Haschisch etc.) sind von Indien aus nach Schroff (Ausst.-Bericht S. 6 sub 56 p. 12 und 43) und Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 353) zur Schau auf der Wiener Ausstellung 1873 ausgestellt worden. Eben so hat auch Gastinell Blüthenzweige des Hanfes aus Unter-Aegypten dahin gesandt und dieselben mit einigen Nachrichten begleitet, woraus folgt, dass man auf seine Veranlassung den Hanf dort zu cultiviren angefangen hat, dass er aber mit jeder weiteren Cultur in der Grösse und im Gehalt an technisch verwendbarer Faser verliere, dagegen im Gehalt an narkotischen Bestandtheilen zunehme. Gastinell hat daraus auch ein aromatisches Harz auf die einfache Weise dargestellt, dass er den Hanf mit Alkohol auszog, die erhaltene grüne Tinctur durch Destillation von Alkohol befreite und das im Rückstande ausgeschiedene Harz mit Wasser auswusch. Er bekam davon 3 Procent, hat es

Haschischin genannt und ist der Ansicht, dass es der narkotische Bestandtheil des Hanfes sey. — Inzwischen sollte man denken, dass es dasselbe Harz ist, welches Smith (Jahresb. für 1848 S. 17) aus indischem Hanf darstellte, und welches dann

Cannabin genannt wurde, von dem aber Personne (Jahresb. für 1857 S. 28) nachher nachwies, dass das Harz nur ein unwirksamer Träger von 2 höchst narkotisch wirkenden und sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffen, *Cannaben* und *Cannaben-Wasserstoff*, ist.

Humulus Lupulus. Die Anwendung von Zink zur Prüfung des *Hopfens* nach dem im „Jahresbericht für 1853 S. 32" von Heidenreich mitgetheilten Verfahren auf einen Gehalt an schwefliger Säure, welche das Schwefeln desselben ausweisen würde, findet Griessmayer (Dingl. Polyt. Journal (CCIX, 227) aus dem Grunde täuschend, dass das Zink selten frei von Schwefel sey, und er empfiehlt daher, statt desselben, Natrium-Amalgam anzuwenden, indem man den Hopfenauszug in ein cylindrisches Glas von 80 bis 100 C. C. Inhalt filtrirt, dem Filtrat etwa 1/2 Gramm Natriumamalgam und einige Tropfen Salzsäure zufügt, über den Rand des Glasgefässes ein mit alkalischer Bleilösung durchfeuchtetes Stück Papier legt und dieses lose mit einem Stopfen eindrückt; das Amalgam erzeugt eben so, wie das Zink, mit der Salzsäure Wasserstoff, der in nascirendem Zustande mit der schwefligen Säure Wasser und Schwefelwasserstoff erzeugt, welcher letztere das Bleipapier schwärzt.

Polygoneae. Polygoneen.

Rheum. Ueber die im vorigen Jahresberichte S. 48 als Ursprung der wahren und officinellen asiatischen *Rhabarber* aufgestellte Rheum-Art, nämlich

Rheum officinale Ballon ist Ref. noch nichts Weiteres und Bestätigendes bekannt geworden.

Aus einem Waarenbericht von Hankow wird ferner im „Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. IV, 301" über die *chinesische Rhabarber* Folgendes mitgetheilt:

Auf allen Gebirgen der Provinz *Kansuh* (Tangut), ist die Rhabarberpflanze im grossen Ueberschuss vorhanden und kommen dahin die Kaufleute, um die hier gesammelte Rhabarber einzukaufen und dann in der ganzen Welt zu verbreiten. Die beste Rhabarber scheint in Kansuh producirt zu werden, aber einer der Hauptmärkte für dieselbe ist Sanyüan in der Provinz Shensi, in welcher die Rhabarberpflanze reichlich wächst. In beiden Provinzen ist jedoch die Cultur der Rhabarberpflanze durch die Rebellion der Muhamedaner ernstlich beeinträchtigt. Von Szechuan kommt viele Rhabarber nach Honkow, meist ist dieselbe aber von schlechterer Qualität als die von Shensi, so dass man die erstere nur mit 5 bis 8 Taels, die letztere dagegen mit 15 bis 50 Taels

pro Picul bezahlt. Nach einem Chinesen soll die feuchte Hitze in der Provinz Szechuan der Zubereitung der Rhabarber sehr nachtheilig seyn. In beiden Provinzen, Kansuh und Szechuan, wächst die Rhabarberpflanze in gebirgigen Districten. Die ausgewachsenen Pflanzen werden gesammelt, zuerst zu Haufen zusammen geworfen und dann nach den Wohnungen der Farmer gebracht, um hier die Wurzeln davon zu beschneiden und zu präpariren. In Kansuh werden die erzielten Wurzeln zum Trocknen zusammen gebunden, an Pfählen aufgehangen und mit Matten überdeckt, während man sie in Szechuan an der Sonne trocknet, und sind daher die letzteren nicht so derb in ihrer Substanz wie die von Kansuh. Nach Hankow kommt die Rhabarber gegenwärtig nicht mehr von Sining und Liang-chow, und nur sehr wenig von Mien-chow. Im Jahre 1872 kamen von Shensi 2267 und von Szechuan 899 Piculs (1 Picul = $133^1/_3$ Pfund).

Laurineae. Laurineen.

Cinnamomum zeylanicum. Der ***zeylonische Zimmet*** und die ***Zimmetcassie*** sind vergleichend von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 542) mikroscopisch studirt und beschrieben worden, um sie auf diesem Wege unterscheiden zu lernen. Das Resultat stellt die Möglichkeit auf demselben wohl dar, aber nur sehr schwierig und wenn man dabei sowohl insbesondere die Grösse, Form und Quantität der Stärkekügelchen betrachtet als auch beide Zimmetsorten vergleichend mikroscopisch untersucht. Da sie nun aber schon von Berg und Flückiger mikroscopisch characterisirt worden sind, so glaubt Ref. hier auf Pocklington's Arbeit hinweisen zu dürfen.

Nectandra Rodiaei. Die sogenannte ***Bebeerurinde*** ist ebenfalls von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 581) mikroscopisch studirt und beschrieben worden. Er hat dieselben in ihrem Bau auserordentlich characteristisch befunden. Bei der Herstellung der Schnitte von derselben für die mikroscopische Betrachtung stiess er jedoch auf so grosse Schwierigkeiten, wie noch bei keiner andern Rinde; es war ein mehrere Wochen langes Maceriren der Rinde in warmem Wasser erforderlich, ehe sie darin so weit erweicht war, um einigermassen anwendbare Schnitte daraus herzustellen, und zog er es daher vor, diese Schnitte daraus auf einem andern Wege zu erzielen, nämlich in der Art durch Abschleifen, dass er möglichst dünne Schnittstücke von der trockenen Rinde zuerst auf einem rauhen und darauf feinem Schleifstein eben rieb, dann diese ebene Fläche mittelst an der Luft erhärtetem Canadabalsam in der Wärme so so auf einer Glasplatte cementirte, dass keine Luftblasen zwischen derselben und dem Rindenschnitt übrig blieben. Nach dem Erkalten muss der Canadabalsam so fest seyn, dass er Eindrücke vom Fingernagel annimmt, weil der Schnitt sonst nicht fest genug

an das Glas haftet, um das Rindenstück nun auf der Oberseite an einem rauhen und nachher feinen Reibstein allmälig ohne Lücken so dünn zu schleifen, wie es für die mikrospische Betrachtung erforderlich ist. Endlich wird das Präparat auf der Glasplatte mit flüssigem Canadabalsam aufgeweicht. Für die mikroscopische Untersuchung müssen dann die so hergestellten feinen Schnitte *theils* einige Secunden lang in Alkohol gekocht und *theils* nach dieser Behandlung mit Wasser und schliesslich $^1/_2$ Minute lang mit Salpetersäure behandelt und dann wieder mit Wasser gewaschen werden. In beiden Fällen erweicht man sie zuletzt in Glycerin. Ein dritter Schnitt wird nach dem Kochen in Alkohol mit Kalilauge behandelt, diese völlig ausgewaschen, der Schnitt ganz ausgetrocknet und nun in flüssigem Canadabalsam erweicht.

Der Bau der Bebeerurinde hat einige Aehnlichkeit mit dem der Zimmetcassia, er ist aber complicirter, und zeigt sich auch jeder Punkt in der Strucktur, wiewohl von demselben Typ wie in der Cassia, von dem Gewebe derselben sehr abweichend, so dass hier ungeachtet einer unverkennbaren Familien-Gleichheit doch eine entschiedene Unähnlichkeit stattfindet.

Das erste, was bei einer mikroscopischen Betrachtung auffällt, ist der Grad, bis zu welchem die Verdichtung der abgesonderten secundären Materien stattgefunden hat. Alle Gewebe sind verdickt, mit alleiniger Ausnahme der äusseren Zellen, welche Harzbehälter sind, und wenigen Bastzellen; die gesammte Corticalsubstanz ist in der That ein Aggregat von Hassall's Sternzellen, von sehr verdickten und durchweg innormalen Bastzellen, von verdicktem und verschiedentlich gestalteten Parenchym, und von speciellen Behältern für Harz und Farbstoff in ungewöhnlichen Formen.

Die sogenannten Sternzellen erscheinen als gruppirte Reihen, welche alle die gewöhnlichen Corticalzellen, mit Ausnahme der Bastzellen, einschliessen, zunächst die ovalen sehr verdickten Zellen der Rindenstrahlen; diese aber haben eine weit grössere Corticalhöhle als die übrigen Zellen, sind porös, und die successiven Verdickungsschichten sind nicht leicht ohne Reagentien zu unterscheiden. Diese Zellen und die Harzbehälter sind am besten in mit Canadabalsam erweichten Schnitten zu beobachten; sie schliessen ferner Zellen von zu abweichender Form ein, um deutlich bezeichnet werden zu können, weil sie mit Ausnahme einer ovalen Form jede andere Gestalt darbieten. Einige wenige haben eine sehr grosse Centralhöhle, sind porös und sehr kantig; der grösste Theil ist mit sclerogenen Absätzen fast ganz erfüllt; die Poren dieser Zellen sehr zahlreich und zuweilen so fein, dass sie ohne sorgfältige Beleuchtung falsche Ansichten begründen können. Gewisse Holzzellen im Bast sind durch den Druck der erhärtenden Sternzellen eigenthümlich verändert und, wenn isolirt, den längeren Spiculae einiger Species von Gorgonia nicht unähnlich; sie sind dünnwandig und nicht deutlich porös. Andere Holzzellen sind sehr wenig verdickt, mehr oder weniger spindelförmig und fein porös. Die

Herzbehälter sind gewöhnlich oval oder etwas cylindrisch oder fast kugelig, dünnwandig, wenig durch den Inhalt der Zellen gefärbt, und etwas unregelmässig vertheilt.

Pocklington folgert daraus, dass die Bebeerurinde einen so eigenthümlichen Bau besitze, um durch die angegebenen Verhältnisse immer sicher mit dem Mikroscop festgestellt werden zu können (Uebrigens sollte man aus dem Bau kaum folgern, dass die Rinde einer Laurinee angehöre).

Salicineae. Salicineen.

Populus nigra et dilatata. In dem Jahresberichte für 1865 S. 24 ist mitgetheilt worden, dass Piccard in den officinellen *Pappelknospen* ein Chromogen entdeckt,

Chrysinsäure genannt und dasselbe auch in den Knospen von Populus monilifera s. balsamifera gefunden habe. Derselbe (Berichte der deutsch-chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 884, 890 und 1180) hat seine Untersuchung darüber fortgesetzt und sie auch auf andere eigenthümliche Bestandtheile der Knospen ausgedehnt. Er nennt dieses Chromogen jetzt

1. *Chrysin* und hat er es nun auch in den Knospen von Populus pyramidalis nachgewiesen. Die Bereitung ist folgende:

Man digerirt allemal 100 Theile frischer Knospen mit einer Lösung von 12 Theilen Bleizucker in Alkohol 24 Stunden lang bei etwa + 70°, filtrirt nun den Auszug ab, befreit denselben durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei, filtrirt wieder und destillirt den Alkohol ab. Nach dem Erkalten giesst man die überstehende, wässrige und durch Essigsäure stark saure Flüssigkeit ab und löst das ausgeschiedene schwere und dickflüssige Harz in wenig heissem Spiritus wieder auf; hat man das richtige Verhältniss des Bleizuckers getroffen, so scheidet sich nach wenigen Tagen die Hauptmasse des Chrysins in Form eines gelben krystallinischen Breis ab; bei Anwendung von zu wenig Bleizucker erfolgt die Ausscheidung sehr langsam, unvollkommen oder gar nicht; ein zu grosser Ueberschuss ist ebenfalls nicht rathsam, sowohl wegen der darauf folgenden sehr umständlichen Ausfällung des Schwefelbleis, als auch weil der gelbe Niederschlag, dessen Entfernung beabsichtigt wird, sich in überschüssigem Bleizucker theilweise wieder auflöst. Eine Mitfällung von Chrysin ist bei dem Vorhandenseyn von vieler freigewordener Essigsäure durchaus nicht zu befürchten.

Für die völlige Reinigung wird das rohe Chrysin zuerst mit wenig kochenden absolutem Alkohol, darauf mit Aether und nun mit Schwefelkohlenstoff von wachsartigem Fett, Harzen und etwas Schwefel befreit; siedendes Wasser entzieht ihm hierauf Salicin und Populin; siedendes Benzin löst dann einen Körper daraus auf, der sich nachher unter dem Namen *Tectochrysin* characterisirt findet; durch Schmelzen bei + 275° werden verschiedene Verunreinigungen darin verkohlt, und wird es dann in Alkohol

gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt, der dadurch entstehende flockige Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, filtrirt, zum Krystallisiren verdunstet und die Krystalle noch 2 Mal mit Alkohol umkrystallisirt, so ist das Chrysin völlig rein.

Das reine Chrysin bildet hellgelbe, millimeterlange, dünne und glänzende Krystalltafeln, schmilzt bei $+275°$ unverändert zu einem braunen Liquidum, sublimirt wenige Grade darüber zu feinen Nadeln. Es löst sich gar nicht in Wasser, wird von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroleum und Benzin kaum, wenig von Aether, ziemlich reichlich von siedendem Eisessig und Anilin, und von 180 Theilen kaltem und von 50 Theilen siedendem Alkohol aufgelöst. Wässrige Alkalien lösen es leicht und mit intensiv gelber Farbe, und es kann, wenn die Lösung nicht zu lange gekocht wurde, durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden; kocht man aber die Lösung längere Zeit, namentlich unter erhöhtem Druck, oder erhitzt man es mit Natron-Kalk in einer offenen Verbrennungsröhre auf 200 bis 300°, so wird es unter Entfärbung und Entwickelung einer öligen, höchst angenehm und bittermandelartig riechenden Flüssigkeit zersetzt. Eine Lösung in Ammoniakliquor verliert beim Verdunsten alles Ammoniak und hinterlässt in Wasser unlösliches Chrysin. Die Lösung in Ammoniakliquor gibt ferner mit Chlorbarium und Chlorcalcium schön chromgelbe Niederschläge, welche mikroscopisch-krystallinisch sind, jedoch keine constante Zusammensetzung haben, und welche sich in feuchtem Zustande an der Luft schwarz färben. Die Lösung des Chrysins in Alkohol wird durch Bleizucker und Bleiessig theilweise gefällt, aber durch einen Ueberschuss beider Reagentien oder durch einen Tropfen Essigsäure werden die Niederschläge wieder aufgelöst. Eisenchlorid färbt die Lösung in Alkohol schmutzig violett. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen das Chrysin mit gelber Farbe auf, und die Lösung in der letzteren Säure setzt nach einigen Augenblicken körnige Krystalle vom *Nitrochrysin* ab.

Piccard hat dieses Mal das Chrysin 7 neuen Elementar-Analysen unterworfen und dabei Resultate erhalten, welche nicht allein unter sich, sondern auch mit der darnach berechneten Formel $C^{30}H^{20}O^{8}$ vollkommen übereinstimmen, die auch durch die folgenden Substitutionsproducte mit Salzbildern ihre völlige Bestätigung erhalten hat, so dass die früher (Jahresb. für 1865 S. 24) dafür berechnete Formel $= C^{22}H^{16}O^{6}$ dadurch ganz beseitigt erscheint. Die erwähnten Substitutionsproducte mit Salzbildern erzeugt das Chrysin so einfach und glatt, wie nicht leicht ein anderer organischer Körper, und dieselben sind:

a. *Bibromchrysin* $= C^{30}H^{16}Br^{2}O^{8}$ entsteht neben Bromwasserstoff, wenn man die Lösung des Chrysins in Alkohol mit überschüssigem Brom vermischst, und es scheidet sich darauf in wenig Secunden als ein, aus hellgelben zarten und büschelförmig vereinigten Nadeln bestehender Niederschlag ab. Nach den Ab-

filtriren, Waschen mit etwas Brom enthaltendem Alkohol und Trocknen unter einer Glasglocke über Schwefelsäure ist es eine leichte verfilzte und seideglänzende Masse, welche sich unverändert aufbewahren und selbst über + 100° erhitzen lässt, und welche so elektrisch ist, dass man sie nicht zerreiben kann, ohne dass Theilchen davon nach allen Richtungen aus einander fliegen und sich hartnäckig an andere Gegenstände anhängen.

b. *Bijodchrysin* = $C^{30}H^{16}J^{2}O^{8}$ erzeugt sich mittelst Jod unter denselben Umständen, aber so träge und unvollkommen, dass erst nach mehreren Minuten einzelne Nadeln erscheinen; setzt man aber noch einige Tropfen Jodsäure zu, so erfolgt die Bildung so rasch, elegant und vollkommen, wie mit Brom, indem der Austritt des Wasserstoffs durch den Sauerstoff von der Jodsäure begünstigt wird. Das Bijodchrysin erzeugt sich auch, wenn man eine Lösung von Chrysin in Kalilauge mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, wobei sich aber das sonst gelbe Bijodchrysin schwarzbraun färbt, wenn Jod im Ueberschuss vorhanden ist, durch eine oberflächliche Verbindung mit überschüssigem Jod, welches aber sowohl an der Luft wegdunstet, als auch durch Alkohol weggewaschen werden kann, worauf das reine, hellgelbe Bijodchrysin zurückbleibt. — Dieses Bijodchrysin ist nicht so beständig, wie das Bibromchrysin, indem es oft schon beim Waschen und Trocknen, jedenfalls aber bei + 100° an Gewicht verliert und seine Farbe verändert.

c. *Chlorchrysin* tritt in langen Nadeln auf, wenn man Chlorgas in eine heisse Lösung des Chrysins in Eisessig einleitet, aber Piccard erhielt davon zu wenig, um es weiter zu studiren.

d. *Nitrochrysin* = $C^{30}H^{16}, 2NO^{4}, O^{8}$ setzt sich, wie schon vorhin erwähnt, nach einigen Minuten unter plötzlicher Erwärmung und Gasentwickelung in Krystallen ab, wenn man Chrysin in kalter und höchst concentrirter Salpetersäure auflöst, oder wenn man Chrysin wiederholt mit verdünnter Salpetersäure verdunstet, in welchem Falle sich salpetrige Dämpfe und viele Kohlensäure entwickeln, unter Bildung von ziemlich vieler Oxalsäure, von Nitrochrysin in Gestalt eines rothgelben harzigen Körpers, einer farblosen krystallinischen, in Wasser etwas löslichen und sublimirbaren Substanz, und derselben aromatisch riechenden Flüssigkeit, die sich auch bei der Einwirkung von Alkalien auf Chrysin erzeugt; zur Reinigung wird das hierbei erzeugte Nitrochrysin mit Wasser und darauf mit Alkohol ausgekocht, dann in Ammoniak aufgelöst und die rothe Lösung darin verdunstet, bis sie unter Verlust von Ammoniak eine hellere Farbe angenommen hat, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei von nitrochrysinsaurem Ammoniak erstarrt. Dieses schöne Salz wird dann gesammelt, ausgepresst, mit Wasser umkrystallisirt und in Wasser gelöst mit einer Säure versetzt, welche das Nitrochrysin rein und im Ansehen der Schwefelmilch ähnlich ausscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Wasser und Weingeist gewaschen, getrocknet und, wenn man will, in siedendem Eisessig oder Anilin gelöst, woraus es dann in grösseren Kry-

stallen anschiesst. Es ist in Alkohol, Aether, Benzin etc. fast ganz unlöslich, dagegen reichlich löslich in Eisessig und in Anilin, Mit Ammoniak bildet es zwei verschiedene, aber wenig beständige Verbindungen, eine orangerothe basische, leicht lösliche und eine saure hellgelbe.

Piccard betrachtet das Chrysin als einen Homolog von Alizarin = $C^{28}H^{16}O^{8}$ und von Frangulinsäure = $C^{28}H^{20}O^{10}$ (Jahresb. für 1869 S. 120 und für 1872 S. 85).

2. *Salicin* = $C^{26}H^{36}O^{14}$ und 3. *Populin* = $C^{40}H^{44}O^{16} + 4HO$ setzten sich mit einander gemengt und mit noch anderen Körpern verunreinigt nach einigen Tagen in Gestalt eines krystallinischen weissen und schillernden Körpers aus der Flüssigkeit ab, welche sich bei der Bereitung des Chrysins nach der Ausfällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und nach Abdestillation des Alkohols über dem schweren und dickflüssigen Harze ansammelt, und glaubt Piccard annehmen zu dürfen, dass dieses weisse und schillernde Gemisch den Körper betrifft, welchen Hallwachs (Jahresb. für 1857 S. 30) aus den Pappelknospen erhielt, beschrieb, aber nicht benannte.

4. *Tectochrysin* = $C^{32}H^{24}O^{8}$, erhalten bei der Bereitung des Chrysins an dem dabei bezeichneten Orte, ist in Alkohol viel weniger löslich, wie Chrysin, und krystallisirt daraus in sehr langen Nadeln, aber nicht in Tafeln wie das Chrysin. Es löst sich ferner in Benzin sehr leicht auf, so dass es dadurch von dem Chrysin getrennt werden kann, und schiesst daraus in grossen, ausgebildeten und schwefelgelben klinorhombischen Krystallen an. Es schmilzt schon bei + 130°, während Chrysin erst bei + 275° schmilzt. Mit Brom erzeugt es in analoger Art ein *Bibromtectochrysin* = $C^{32}H^{20}Br^{2}O^{8}$ und betrachtet Piccard dasselbe als einen Homolog des Chrysins. — Das

5. *Aetherische Oel* der Pappelknospen, welches denselben bekanntlich einen feinen balsamischen Geruch ertheilt, kann nach Piccard durch Dampfdestillation mit Wasser daraus erhalten werden; er bekam davon aus 2 Pfund der frischen Knospen sehr leicht 5 bis 6 Cub. Centim. und er gibt darüber nur folgendes an:

Die Hauptmenge destillirt davon bei + 260 bis 261° ab, und dieser Theil hatte 0,9002 spec. Gewicht bei + 17°,5. Bei der Elementaranalyse fand er darin 87,57 Proc. Kohlenstoff und 12,21 Proc. Wasserstoff, wonach es als eine höhere polymerische Form von Terpenthinöl auftritt, und mithin keinen Sauerstoff enthält, so lange es sich beim Aufbewahren noch nicht verharzt hat. — Allein wird das rohe Oel aber nicht davon ausgemacht, wie solches aus vorstehenden Angaben und denen von Herzog und Wittstein (Jahresb. für 1857 S. 31) offenbar folgte, sondern Piccard glaubt, dass das Oel noch nie rein dargestellt und untersucht worden sey. Er bemerkt ferner, dass man die Pappelknospen nicht blos pharmaceutisch verwende, sondern auch wegen des so wohlriechenden Oels zu Streichbalsamen und Haarmix-

turen benutze. — Diesem nach enthalten also die Pappelknospen (Oculi Populi):

Chrysin,	Tectochrysin,
Salicin,	Populin,
Harz,	Aetherisches Oel

als wesentliche Bestandtheile.

Synanthereae. Synanthereen.

Arnica montana. Die im Jahresbericht für 1861 S. 28 mitgetheilten Angaben von Walz über die flüchtigen und mit Wasser abdestillirbaren Bestandtheile der *Arnicawurzel* sind von Sigel (Annal. der Chemie und Pharmc. CLXX, 345) einer gründlichen Nachprüfung unterworfen worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass Walz wohl in die Nähe einer richtigen chemischen Bestimmung derselben gekommen war, dass er aber durch ungenaue Analysen etc. dieselbe nothwendig verfehlen musste. Das mit dem ätherischen Oele von der Wurzel abdestillirende Wasser reagirt, wie Walz richtig beobachtet hat, sauer und die Säure darin ist nach den ausführlichen und genauen Versuchen von Sigel hauptsächlich die

Isobuttersäure = $HO + C^8H^{14}O^3$ (Jahresb. für 1871 S. 369—370), aber nicht Capronsäure = $HO + C^{12}H^{22}O^3$, wofür sie Walz erklärt hatte, und zeigten sich neben derselben auch noch sehr kleine Mengen von *Ameisensäure* und *Angelicasäure*. Aeltere Wurzeln enthalten von diesen Säuren mehr als doppelt so viel, wie frische, indem Sigel z. B. aus dem Wasser von 10 Pfund alten Wurzeln 12 Grammen des Gemisches der Natronsalze der genannten 3 Säuren, dagegen nur 10 Grammen des Salz-Gemisches aus dem Wasser von 20 Pfund frischen Arnicawurzeln bekam. Sigel glaubt daher annehmen zu können, dass diese Wurzel jene Säuren ursprünglich nicht frei, sondern in Gestalt von Säure-Aethern (Estern) enthalte, wie solches auch die Beschaffenheit des nun folgenden

Aetherischen Oels der Arnica wahrscheinlich mache. Von diesem Oel bekam Sigel aus alten Wurzeln nur 0,4 bis 0,6 und aus frischen Wurzeln bis zu 1 Proc. Dasselbe wurde durch Dampfdestillation dargestellt, und zeigte es sich dabei eigenthümlich, dass es aus dem Wasser erst nach einigem Stehen in einer Temperatur von + 20° bis 25° auf der Oberfläche abgeschieden wird, weshalb es zweckmässig ist, das Wasser im Kühlfass nicht unter + 20° kalt werden zu lassen. Ueberhaupt ist das Oel schwer zu sammeln, weil es bei + 14 bis 16° auf Wasser schwimmt und schon bei + 10° fein zertheilt darin untersinkt.

Das frisch bereitete Oel ist gelb mit einem Stich ins Grüne, riecht characteristisch wie die Arnicawurzel, reagirt völlig neutral, hat aus alten Wurzeln ein specif. Gewicht von 0,9975 bei + 16° und 1,0087 von 0° bis + 12°, aus *frischen* Wurzeln dagegen 0,9997 bei + 18°. Eben so zeigte das Oel aus alten und frischen

Wurzeln bei je 2 Elementar-Analysen geringe Abweichungen, indem das erstere 74,61 und 74,89 Procent Kohlenstoff und 8,91 und 9,17 Proc. Wasserstoff, das letztere dagegen 75,92 und 75,40 Proc. Kohlenstoff und 8,88 und 9,00 Proc. Wasserstoff ergab, welche Resultate annähernd der Formel $C^{12}H^{18}O^{2}$ entsprechen, indem dieselbe 74,22 Proc. Kohlenstoff und 9,26 Proc. Wasserstoff voraussetzt.

Das Arnicawurzelöl beginnt bei +214° zu sieden, von da bis zu +232° gehen etwa 7 Proc. davon über, der grösste Theil destillirt zwischen +239 und 245°, worauf bis zu +263° noch etwa 21 Proc. (vom rohen Oel berechnet) folgen, mit Zurücklassung einer braunen harzigen Masse. Offenbar erscheint hiernach das Oel als ein Gemisch von mehreren flüchtigen Körpern, deren relative Quantität etwas variirt und dadurch die vorhin erwähnten kleinen Abweichungen erklärt.

Die durch die Destillation von dem Oel erhaltenen Fractionen haben nun bei einer gründlichen chemischen Untersuchung, deren specielle Mittheilung hier zu weit führen würde, das höchst merkwürdige Resultat ergeben, dass das Arnicaöl aus wenigstens 3 im Pflanzenreich sonst ungewöhnlichen Säure-Aethern (Estern) gemischt ist, nämlich aus

Isobuttersaurem Phloryloxyd (Isobuttersäure-phlorylester) = $C^{16}H^{18}O + C^{8}H^{14}O^{3}$, welches etwa $^{1}/_{5}$ von dem Oel ausmacht, ferner aus dem

Methyläther des Thymohydrochinons, welcher den grösseren Theil davon ausmacht, und aus dem

Methyläther eines unbestimmten *Phloryl-Alkokols* (Phlorols), welcher in geringer Menge darin vorkommt, während das Arnicaöl nach Walz nur aus capronsauren Capronyloxyd $= C^{12}H^{26}O + C^{12}H^{22}O^{3}$ bestehen sollte, was also völlig unrichtig erscheint.

Anthemis nobilis. Die Angaben über das flüchtige Oel in den *Römischen Kamillen* von Gerhardt (Jahresb. für 1848 S. 18) sind von Demarçay (Journ. de Pharm. et de Ch. 4. Ser. XVIII,293) experimentell geprüft, und hat derselbe dabei sehr abweichende und höchst interessante Resultate erhalten.

Zunächst unterwarf er das Oel einer fractionirten Destillation: es begann bei +150° zu sieden, aber bis zu +173° gingen davon nur wenige Tropfen über, und darauf folgten von

+173° bis +185° etwa 32 Procent
+185° „ +200° „ 40 „
+200° „ +450° „ 17 „

des Oels, worauf die noch rückständigen 10 Proc. dick und braun waren und sich zu zersetzen anfingen.

Bei einer Rectification zeigten diese Fractionen einen niederen Siedepunkt, nämlich +177 bis 184°, +194 bis 200° und +230°, und nur durch sorgfältige Rectificationen kleiner Mengen gelang es, dieselben rein zu erhalten.

Als Demarçay dann das rohe Oel in seinem gleichen Volum Alkohol löste, die Lösung mit eben so viel Kalihydrat, als Oel,

bis zur Lösung schüttelte und dann 36 Stunden lang ruhig stellte, hatte sich das Gemisch in eine Masse verwandelt, welche mit gleich vielem Wasser verdünnt und destillirt ein Destillat gab, welches sich nach einem Zusatz von kohlensaurem Kali in 2 Schichten theilte, wovon die obere alle Producte der Destillation umfasste. Diese Schicht wurde nun abgenommen, mit festem kohlensaurem Kali, darauf mit kaustischem Baryt entwässert und nun einer fractionirten Destillation unterworfen: unter +100° destillirte der angewandte Alkohol davon ab, und von +105 bis 160° ging der Rückstand über, der sich dann wiederum durch Rectification in 2 Flüssigkeiten theilen liess, wovon die eine von +107 bis 109°, und darauf die andere von +129 bis 132° überging. Bei einer genaueren Untersuchung dieser beiden Fractionen erwies sich die erstere als *Butyl-Alkohol* und die letztere als *Amyl-Alkohol*, indem Demarcay z. B. daraus die Jodüre darstellte und diese dieselben Eigenschaften hatten, welche davon bereits bekannt sind.

Als Demarcay ferner das rohe Oel ohne Aethyl-Alkohol mit festem Kalihydrat destillirend behandelte, bekam er dieselben beiden Alkohole und anscheinend einen noch höher siedenden, aber nicht festgestellten Alkohol, dagegen weder Aethyl-Alkohol noch Propyl-Alkohol.

In der rückständigen Kali-Masse fand Demarcay sowohl *Angelicasäure* als auch *Valeriansäure*, deren Scheidung aber viele Schwierigkeiten machte.

Aus diesen Resultaten folgert Demarcay nun, dass das Oel der römischen Kamillen ein Gemisch von mehreren Säure-Aethern sey, unter denen die von Butyl-Alkohol und Amyl-Alkohol mit Angelicasäure und Valeriansäure vorwalten.

Dass Gerhardt die Gegenwart dieser Alkohole nicht erkannte, erklärt Demarcay dadurch, dass er zur Entwässerung Chlorcalcium anwandte, welches die Alkohole bindet und zurückhält.

Hieraus erklärt es sich nun auch völlig, warum die römischen Kamillen nach ärztlichen Erfahrungen eine ganz andere Bedeutung als Heilmittel haben, wie die gewöhnlichen Kamillen.

Aucklandia Costus. Bekanntlich hat Falconer (Jahresb. für 1844 S. 35) schon vor 30 Jahren die Synantheree in Vorderindien aufgefunden, beschrieben und ihr obigen Namen gegeben, welche die schon in den ältesten Zeiten bekannte und gebrauchte sogenannte *Radix Costi* oder *Costus arabicus* liefert. Aus einer Mittheilung darüber von Jackson (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 723) erfahren wir nun, dass die betreffende Pflanze von Decaisne umgetauft und

Aplotaxis Lappa genannt worden ist. Was zu dieser neuen Belastung unseres Gedächtnisses berechtigt, ist nicht hinzugefügt worden. Im Uebrigen erfahren wir von Jackson, dass von der Costuswurzsl alljährlich noch 200000 Pfund eingesammelt und insbesondere theils durch Hindostan nach Calcutta und theils über Bombay nach dem rothen Meere, dem Golf von Persien und

nach China exportirt werden. Für uns hat diese Wurzel keine practische Bedeutung mehr.

Lactuca virosa var. montana. Während das bekanntlich durch Prof. Duncan in Edinbungh 1810 zuerst als Heilmittel in England eingeführte

Lactucarium aus dem Milchsaft der *Lactuca sativa* gewonnen worden ist, so erfahren wir jetzt durch Fairgrieve (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 972) bestimmter, dass es nachher von Dr. Young v. Canonmills und der Firma J. Duncan, Flockhart et C. aus der *Lactuca virosa,* welche Pflanze jetzt nur noch spärlich bei Arthur's Wohnsitz in der Nähe von Duddington, aber reichlich an den Felsen des Schlosses Stirling und anderswo in Südschottland vorkommt, bereitet worden ist, und dass Fairgrieve selbst seit einer Reihe von 16 Jahren die an die Spitze gestellte Spielart davon fortwährend auf 2 Morgen (acres) Landes anbaut, um davon das Lactucarium zu erzielen. Beschäftigen sich also in England mit dieser Industrie keine Andere, oder wenden etwaige andere Unternehmer ebenfalls nur die Lactuca virosa an, so würde das wahre

Lactucarium anglicum ein Präparat von dieser Lactuca-Art und nicht mehr von Lactuca sativa seyn.

Die Samen der genannten Lactucee werden im Herbst ausgesäet und die daraus hervorgehenden jungen Pflanzen im folgenden Frühjahr auf das vorbereitete Land verpflanzt, wo sie dann rasch aufwachsen zu einer Höhe bis zu 12 Fuss, mit einem Stengel bis zu 1½ Zoll im Durchmesser. Sie blühen im July bis Ende August. Die Einsammlung der Achenien für eine neue Aussaat erfordert grosse Aufmerksamkeit, weil sie, wenn reif, mit ihrem Pappus durch den geringsten Luftzug fortgeführt werden. Tritt nasses und sonnenarmes Wetter ein, so kann auch wohl mal keine einzige Achenie reif werden.

Die Gewinnung des Lactucariums beginnt Fairgrieve, wenn die Pflanzen 3 bis 5 Euss hoch geworden sind und zu blühen anfangen, unter günstigen Verhältnissen oft schon Mitte July, sonst im August. Zu diesem Endzweck werden die Stengel der Pflanze oben ein- oder abgeschnitten (Cutting) der aus der Schnittfläche hervordringende Milchsaft abgenommen und in einem Gefäss angesammelt. Dabei beschäftigen sich allemal 3 hinter einander hergehende Personen, wovon die vordere das Verletzen verrichtet und die beiden folgenden das Abnehmen des Milchsafts besorgen, was sie täglich 6 bis 7 Mal wiederholen, wobei die vordere Person jedes Mal den Stengel mit neuen Schnitten verletzt. Dieses Einsammeln des Saftes wird 6 bis 8 Wochen lang fortgesetzt, bis Ende September die Stengel zu holzig und so hart geworden sind, dass er sich nur schwierig einschneiden lässt, und auch eintretende Nachtfröste dem Ausfliessen des Safts ein Ziel setzen. Der Saft ist dann auch wässriger oder auch wohl dicker, und gibt in beiden Fällen ein schlechtes Lactucarium.

Der während des Tags eingesammelte Saft verwandelt sich bis zum Abend in eine dicke pulpöse Masse, die man aus dem Sammelgefäss herausnimmt, in zweckmässige Portionen theilt und diese, da dort die Sonnenwärme nicht genügt, einer solchen künstlichen Wärme aussetzt, dass sie innerhalb 5 Tagen trocken werden. Gewöhnlich liefern 4 Pfund des verdickten Safts 1 Pfund trocknes Lactucarium, und im Durchschnitt gewinnt man aus jeder Pflanze 40 bis 50 Grains davon. Uebrigens hängt die Ausbeute sehr von der Witterung ab: Bei regnigtem Wetter kann der Saft nicht gewonnen werden; bei feuchtem und warmem Wetter ist der Ausfluss des Safts am stärksten, bei trockner und heisser Witterung dagegen weit schwächer, aber der Saft gibt im letzteren Falle ein vorzüglicheres Präparat. Daher kommt es, dass die 8 bis 9 Unzen fassenden Aufsammlungsgefässe an einem Tage nicht einmal halb voll, in anderen Jahren 3 Mal voll erhalten werden können. Eben so übt auch starker Wind einen nachtheiligen Einfluss auf die Pflanzen in allen Stufen ihrer Entwickelung aus, und nicht selten richtet auch ein Wurm an den Wurzeln grosse Verwüstungen an. Kurz die Lactucarium-Industrie kann nur eine unsichere genannt werden.

Der medicinische Gebrauch des Lactucariums in England ist bereits ein sehr geringer geworden, und Fairgrieve weiss nicht, welchen Weg die alljährlich von ihm gewonnenen und verlangten Quantitäten nehmen.

Lactucarium germanicum. Um dieses bekanntlich schwer zerreibbare und schwierig in Mixturen gleichförmig einzubringende Präparat leicht bearbeiten zu können, empfiehlt ein Ungenannter (Schweiz Wochenschrift für Pharmacie XI, 324), dasselbe einige Tage lang über Kalk oder Chlorcalcium austrocknen zu lassen, dann mit der doppelten Menge Milchzucker fein zu verreiben und für den Gebrauch luftdicht verschlossen aufzubewahren. Soll dasselbe nun einer Mixtur incorporirt werden, so reibt man es mit seiner gleichen Gewichtsmenge Gummipulver und zuletzt mit einigen Tropfen Syrup. Es ballt sich dann nicht zusammen, sondern bleibt in der Mixtur sehr schön und fein zertheilt.

Ericineae. Ericineen.

Vaccinium Vitis idaea. Die organische Säure in den *Kronsbeeren* (Jahresb. für 1871 S. 48) ist jetzt von Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 193) genauer untersucht, und hat er gefunden, dass sie nur zu 1/4 bis 1/3 Aepfelsäure ist, und dass die Beeren also 1 1/4 bis 1 1/3 Proc. *Citronensäure* enthalten, deren Menge aber doch gross genug ist, um daraus da, wo die Pflanze häufig vorkommt, mit Vortheil dargestellt werden zu können, zumal sie auch vielen Zucker enthalten, der dabei gleichzeitig als Alkohol oder Essig verwerthet werden kann. Das Verhältniss zwischen beiden Säuren ist jedoch von dem Reifezustande der Früchte in der Art abhängig, dass sie um so mehr Citronensäure

enthalten, je reifer sie geworden, dass aber die Aepfelsäure auch in völlig reifen Beeren nicht ganz fehlt (vergl. „Acidum citricum" in der Pharmacie).

Gaultheria. Zufolge einer brieflichen Mittheilung von De Vry ist das im Jahresberichte für 1871 S. 50 vorkommende Referat dahin zu präcisiren, dass Derselbe seine Versuche nur mit den Blättern der Gaultheria punctata und G. leucocarpa ausgeführt hat, dass diese beiden Gaultheria-Arten auf Java reichlich vertreten sind, und dass die Gaultheria procumbens daselbst nicht vorkommt.

Kolbe (Journal für pract. Chemie. N. F. VIII, 42) hat die interessante Entdeckung gemacht, wie man aus *Phenol* (Phenyl-Alkohol oder Carbolsäure) und *Kohlensäure* ganz einfach und billig die *Salicylsäure* und aus dieser Säure dann weiter das sogenannte *Gaultheriaöl* (salicylsaures Methyloxyd) künstlich herstellen kann. Das direct aus der Gaultheria procumbens etc. abdestillirte natürliche Oel enthält damit gemengt zwar noch einen Kohlenwasserstoff (Gaultherylon $=C^{10}H^{16}$), aber jener Aether ist doch der Hauptbestandtheil, wenigstens wegen seines angenehmen Geruchs zu Parfümerien, und wird man ihn also nun billiger herstellen und allgemeiner anwenden können, so dass wir den angekündigten baldigen Mittheilungen über Bereitung etc. mit Spannung entgegen sehen.

Arctostaphylos glauca A. Lindl. Die Blätter dieses *Manzanita* genannten und in Californien einheimischen Strauchs sind von Flint (Americ. Journ. of. Pharmacy 4. Ser. III, 197) chemisch untersucht worden, und scheinen sich dieselben in Betreff ihrer wesentlichen Bestandtheile den Blättern von Arbutus Uva Ursi nahe anzuschliessen, wenigstens hat er darin Arbutin nachgewiesen.

Scrophularineae. Scrophularineen.

Digitalis purpurea. Die Angaben von Nativelle (Jahresb. für 1869 S. 321 und für 1872 S. 381) über die chemische Behandlung der *Digitalisblätter* und die daraus erhaltenen eigenthümlichen Bestandtheile, nämlich

Digitalinum crystallisatum s. activum
Digitinum crystallisatum s. Digitalinum passivum
Digitaleinum

sind von Dr. Med. Goerz (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 385—400 und 418—427) einer speciellen Nachprüfung unterworfen und in jeder Beziehung völlig richtig befunden worden.

Von dem *Digitalinum crystallisatum* bekam Goerz jedoch zu wenig, um unsere noch mangelhaften chemischen Kenntnisse davon zu erweitern, namentlich vermochte er nicht, eine Elementaranalyse damit auszuführen. Nachdem er dann die Resultate pharmacologischer Versuche damit von Buignet, Vulpian, Gubler,

Roucher, Widal, Megevand, Schroff etc. vorgelegt und gezeigt hat, wie darin viele Widersprüche in den Angaben über die Wirkungen auf den lebenden Organismus vorkommen, bespricht er seine Beobachtungen darüber bei 5 Versuchen an Fröschen und einen Versuch an einer Katze mit dem selbstbereiteten Digitalinum crystallisatum, bei denen allen sich dasselbe ganz unwirksam erwies. Er glaubt daher annehmen zu dürfen, dass die von Nativelle angegebene Bereitungsweise noch zu mangelhaft und unvollständig beschrieben worden sei, um mit Erfolg danach arbeiten, d. h. den richtigen Körper isoliren zu können; denn als er die Mutterlauge von der geringen Menge des unwirksam befundenen Digitalins (war dies nicht das folgende Digitin?) weiter mit Chloroform behandelte, bekam er eine gefärbte und gemengte Masse, welche ausserordentlich heftige Wirkungen äusserte (war darin nicht Nativelle's Digitalinum crystallisatum maskirt enthalten?), es fehlte jedoch an Zeit, diese Masse weiter zu studiren. Uebrigens bekam er durch Prof. Boehm einige Milligramme von dem Nativelle'schen krystallisirten Digitalin, welches Prof. Schmiedeberg in Strassburg aus Paris bezogen hatte, und diese Probe zeigte die davon angegebenen heftigen Wirkungen.

Von dem *Digitinum crystallisatum* erhielt dagegen Goerz eine grössere Menge, so dass er damit nicht allein die Eigenschaften ausführlicher, wie Nativelle, erforschen und beschreiben, sondern auch 3 Elementar-Analysen mit derselben ausführen konnte.

Bei dem Krystallisiren tritt es in schönen, feinen, kurzen und sternförmig angeordneten Nadeln auf, welche auch kugelige Aggregate bilden. Nach den Trocknen erscheint es als ein leichtes, blendend weisses, geruch- und geschmackloses und physiologisch ganz unwirksames Pulver. Es löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Von Chloroform wird es nur spurweise aufgelöst. Ebenso löst es sich auch in Benzin nur spurweise und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Dagegen löst es sich schon in seiner gleichen Gewichtsmenge Aether, kann aber daraus nicht krystallisiren, und wird der amorphe Rückstand daraus in Alkohol gelöst, so gibt diese Lösung wieder schöne Krystalle. Es löst sich gar nicht in Wasser, aber leicht und ohne Färbung in kaustischen Alkalien, und Säuren scheiden es daraus gelatinös wieder ab. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine bräunlich gelbe Lösung, welche beim ruhigen Stehen ringsum am Rande eine schwach violette Farbe annimmt, die sich immer weiter und intensiver nach der Mitte ausdehnt, und nach etwa ½ Stunde ist die ganze Lösung prachtvoll purpurroth geworden, worauf sie durch Verdünnung mit Wasser grün wird. Durch Bromdampf oder Bromkalium und Schwefelsäure wird das Digitin nur schwach gelb gefärbt. Salzsäure löst Digitin nicht, aber wohl Salpetersäure ohne Färbung. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Färbung, aber in stärkerer Hitze wird es rasch braun und unter Entwickelung dicker und grauweisser Dämpfe verkohlt, und lässt sich die Kohle ganz verbrennen. Wird das Digitin mit verdünnter

Schwefelsäure 1 Stunde lang bei +90 bis 100° digerirt und die Flüssigkeit neutralisirt, so reducirt sie die Fehling'sche alkalische Kupferlösung sehr kräftig; das Digitin ist also ein Glucosid.

Das Digitin ist stickstofffrei und bei den 3 Elementaranalysen, welche Goerz damit ausführte, bekam er als Mittelgehalt derselben 53,26 Proc. Kohlenstoff, 9,09 Proc. Wasserstoff und 37,64 Proc. Sauerstoff, wonach er dafür die Formel $C^{4,44}H^{9}O^{2,22}$ und $C^{4}H^{9}O^{2}$ zur Alternative stellt, wovon aber weder die eine noch die andere ein wahrscheinliches Ansehen zu haben scheint.

Von dem *Digitalein* bekam Goerz verhältnissmässig noch mehr, nämlich 10,5 Grammen. Dasselbe bildet ein feines hellgelbes Pulver, riecht angenehm Digitalisartig, schmeckt sofort und ausserordentlich bitter, bewirkt auf der Nasenschleimhaut ein äusserst heftiges und anhaltendes Niesen mit erhöhter Absonderung von Nasenschleim. In den Augen erregt es einen brennenden Schmerz und heftigen Thränenfluss. Von kaltem und heissem Wasser, so wie von nicht zu starkem Alkohol wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. In Aether löst es sich gar nicht, in Benzin und Chloroform nur spurweise. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schmutzig grüner Farbe, und nach Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure zeigen sich 3 Farbenringe, wovon der äussere smaragdgrün, der mittlere orangegelb und der innere orangeroth ist, und später wird die ganze Lösung smaragdgrün. Schwefelsäure mit einem kleinen Zusatz von Bromkalium bildet mit dem Digitalein eine prachtvoll rosenrothe Lösung, die allmälig dunkler und purpurner wird, und setzt man jetzt 1 Tropfen Salzsäure zu, so geht diese Färbung in eine grüne über.

Die Lösung des Digitaleins in Wasser wird durch Platinchlorid gelb und flockig, durch salpetersaures Silberoxyd weiss und gelatinös, dagegen nicht durch Quecksilberchlorid, Kupfervitriol und Jodtinctur gefällt.

Das Digitalein ist stickstofffrei, und gibt beim Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, gleichwie das Digitin, eine Flüssigkeit, welche die Fehling'sche alkalische Kupferlösung kräftig reducirt, und ist also, gleichwie dasselbe, ein Glucosid.

Bei 3 Elementar-Analysen bekam Goerz folgende Resultate:

				Mittel
Kohlenstoff	56,80	55,90	54,58	55,76
Wasserstoff	7,51	7,05	7,50	7,35
Sauerstoff	35,69	37,05	37,92	36,89,

er berechnet hiernach dafür die Formel $C^{4}H^{7}O^{2}$ und ist der Meinung, dass es mit dem Digitin $=C^{4}H^{9}O^{2}$ in einem innigen genetischen Zusammenhange stehe. Das sieht nun wohl so aus, aber die analytischen Resultate scheinen die Formeln noch nicht zu constatiren.

Daneben erinnert Goerz an die Arbeiten von Walz (Jahresb. für 1850 S, 23) und glaubt, dass das von demselben aufgestellte *Digitasolin* derselbe Körper sey, wie das hier in Rede stehende Digitalein.

Dann bespricht Goerz die Angabe von Roucher und Brandt über die physiologischen Wirkungen ohne practische Belege, und die damit übereinstimmenden Resultate, welche er bei der Anwendung bei Thieren selbst erhalten hat, und er kommt dabei zu dem Schluss, dass dieses Digitalein alle bekannten physiologischen Wirkungen besitze, welche man der Digitalis zuerkenne, dass die Bereitung desselben am wenigsten umständlich, zeitraubend und kostspielig sey, dass man relativ weit mehr als von den beiden krystallisirbaren Körpern (Digitalin und Digitin) erhalte, dass die leichte Löslichkeit dasselbe rasch resorbirbar mache, dass seine Reinheit den fast gänzlichen Mangel einer irritirenden Wirkung auf die Schleimhaut bei Application per Os bedinge, dass es genau dosirt werden könne, und dass aus unserer nähern Bekanntschaft mit den Eigenschaften die therapeutischen Effecte des Infusum Fol. Digitalis nun zu verstehen seyen und dass das letztere durch das Digitalein völlig ersetzbar sey.

Das Resultat seiner Nachprüfung fast er endlich dahin im Allgemeinen zusammen, dass die Pharmacologie in unsern chemischen und pharmacodynamischen Kenntnissen von der Digitalis dem Nativelle eine wesentliche Bereicherung zu verdanken habe (Vergl. „Digitalinum“ weiter unten in der Pharmacie).

Apocyneae. Apocyneen.

Alstonia Scholaris. R. Br. (Echites Scholaris L.) Die Rinde dieser auf Luzon (Manila) häufigen und von den Eingeborenen *Dita* genannten Apocynee, welche in Europa schon in früheren Zeiten unter dem Namen

Cortex Tabernaemontanae bekannt geworden, aber anscheinend nirgends in medicinische Anwendung gekommen ist, hat der Apotheker Gruppe in Manila auf die gegenwärtige Weltausstellung in Wien gesandt und mit einigen Nachrichten begleitet, welche sowohl Schroff in der S. 6 sub 56 dieses Berichts aufgeführten Broschüre S. 50, als auch Hildwein zugleich mit einer pharmacognostischen Beschreibung der Rinde in Hager's Pharmaceutischen Centralhalle XIV, S. 217 mittheilen, und welche der Rinde eine neue Beachtung zu vindiciren scheinen.

Die Rinde wird von den Eingeborenen gegen alle Arten von Fieber mit einem Erfolge angewandt, dass sie bei denselben im grossen Ansehen steht. Gruppe hat sie chemisch untersucht und, ausser 0,85 Proc. schwefelsauren Kalk und 10 Proc. eines indifferen Extractivstoffs, 2 Proc. einen sehr hyproscopischen und unkrystallisirbaren Bitterstoff darin gefunden, welchen er

Ditain nennt und welchen er in ähnlicher Art, wie Chinin aus Chinarinde daraus erhalten zu haben angibt. Dieser Körper in gleicher Dosis, wie Chinin, angewandt soll nach Dr. Miguel Zino nicht allein rascher und sicherer gegen Fieber wirken, sondern auch die unangenehmen Nachwirkungen des Chinins nicht besitzen.

Der Baum soll eine grosse Menge der Rinde liefern und daher 100 Pfund von derselben nur 10 Franken kosten. Die auf die Aufstellung gebrachte Rinde beschreibt Hildwein nun folgendermassen pharmacognostisch:

Sie bildet 3 bis 6 Zoll lange, 3 bis 4 Linien dicke, flache oder schwach gewölbte Rindenstücke, welche auf der Oberfläche warzig, rissig und mit Flechten bedeckt sind. Innen zeigt die Rinde eine fasrige Structur, und eine sepiabraune Farbe, während Durchschnitte ungefähr die Farbe von Rohleder haben, und eben so gefärbt sind auch die äussersten Schichten, wie wohl diese verschiedene Nüancirungen und braune Flecke zeigen.

Die Rinde ist ferner ziemlich dicht, leicht zerbrechlich und zerreiblich. Der Querbruch ist uneben kurzsplittrig, der Querschnitt zeigt ein körniges Gefüge. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach, aber anhaltend bitter. Mit Wasser gibt sie einen schwach weingelben Aufguss, und ein etwas dunkleres Decoct; beide sind völlig klar, schmecken angenehm bitter und erzeugen auch nach langem Stehen keinen Bodensatz; Eisensalze verändern die Farbe der Auszüge nicht, aber Bleizucker erzeugt darin einen braungelben Niederschlag, worauf die Flüssigkeit entfärbt erscheint und nicht mehr bitter schmeckt. Andere Reagentien bleiben unempfindlich.

Das *Ditain* bildet ein gröbliches Pulver von grünlich-schwarzer Farbe, war sehr zerfliesslich und in Wasser leicht löslich. Wässriger Alkohol löste nur geringe Mengen davon auf, und in absolutem Alkohol und in Aether ist es ganz unlöslich. Die Lösung war grünlichbraun gefärbt und schmeckte intensiv, aber nicht unangenehm bitter.

Hildwein erklärt diesen Körper für ein unreines Gemenge, indem es ihm gelang, ausser Farbstoff, daraus zwei verschiedene, anscheinend krystallisirbare Körper abzuscheiden, welche er weiter verfolgen will, sobald ihm dazu eine genügende Menge von Material zu Gebote steht.

Strychneae. Strychneen.

Die bereits 1819 von Pelletier & Caventou in den Samen von Strychnos Nux vomica und Ignatia amara aufgestellte

Igasursäure ist auf Veranlassung von Ludwig einmal wieder von Köhn (Archiv der Pharmacie CCII, 137) aufgesucht und zu bestimmen gesucht worden. Wegen ungenügender Untersuchung war dieselbe bisher sehr problematisch verblieben. Nach den ursprünglichen Angaben von P. & C. und nach den späteren von Corriol glaubte nämlich Berzelius sie für *Milchsäure* halten zu können, womit sich dann aber Marsson (Jahresb. für 1848 S. 20) und Ludwig (das. für 1857 S. 39 nicht einverstanden erklärten, während Winckler (Archiv der Pharmacie 1831, Bd. XXXVII, 69), darin schon vorher eine unreine *Gallussäure* vermuthet hatte, und aus den neuen Versuchen von Höhn scheint

nun hervorzugehen, dass sie den ***eisengrünenden Gerbsäuren*** angehört.

Höhn extrahirte die sogenannten Ignatiusbohnen mit Weingeist, verdunstete den Auszug, löste das dabei zurückgebliebene Extract in Wasser auf, fällte die Lösung mit Bleizucker, zersetzte den dadurch entstandenen und ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstete das Filtrat davon, wobei eine amorphe gelblich braune Masse zurückblieb, aus deren Lösung in wenig Wasser durchaus nichts Krystallinisches erhalten werden konnte. Die Lösung reagirte stark sauer, schmeckte sauer und etwas adstringirend, veränderte sich nicht durch Eisenoxydulsalze, färbte sich aber durch Eisenoxydsalze dunkelgrün, reducirte rasch eine mit Ammoniak versetzte Silberlösung, und gab mit Bleizucker einen gelben nicht krystallinischen Niederschlag. Beim Uebersättigen mit Kalkwasser entstand anfangs ein gelbbrauner Niederschlag, der sich in mehr Wasser wieder auflöste, worauf beim Verdunsten ein bräunlichgrünes Kalksalz hinterblieb, welches wie die Säure selbst nicht krystallisirt werden konnte; kaustisches Natron färbte dasselbe gelbbraun und Eisenchlorid grün, welche Farbe durch kohlensaures Natron in Violettbraun überging. Beim Erhitzen dieses Kalksalzes mit Borsäure in einer Röhre zeigte sich zwar ein krystallinisches sauer reagirendes Sublimat, welches aber mit Eisenchlorid und mit Alkalien nicht die für Pyrogallussäure bekannten Reactionen gab. Beim Kochen der fraglichen Säure mit verdünnter Schwefelsäure endlich konnte keine Bildung von Zucker erkannt werden.

Nach diesen Reactionen erklärt Höhn die vermeintliche Igasursäure, wie schon erwähnt, für eine eisengrünende Gerbsäure.

Coffeaceae. Coffeaceen.

Coffea arabica. In ähnlicher Art, wie beim Thee (vergl. weiter unten „*Thea chinensis*“) hat Weyrich (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 362) 25 verschiedene und als geeignet erwählte *Caffebohnen* in zweckmässigen Richtungen chemisch untersucht, um aus den Resultaten einen *chemischen Weg* zur Werthbestimmung derselben nachzuweisen, welcher nicht mehr wie bisher rein subjectiven Auffassungen, als Preis, Geschmack, äusseres Ansehen etc. unterworfen sey. Die 25 Sorten Caffee dazu waren 1869 theils über London von einem ausschliesslich mit Caffee handelnden Makler und theils über Leipzig aus dem Holländischen Caffeehandel als hauptsächliche Repräsentanten desselben bezogen worden.

Selbstverständlich kann hier nicht so, wie bei Thee, von einem Jugend-Zustande des Caffees die Rede seyn, indem derselbe ja überall in einem gleichen Zustande der Reife eingesammelt wird, so dass auf die Güte nur Boden, Clima und Art der Cultur influiren können. Man wird jedoch auch hier beim Caffee annehmen dürfen, dass der unter günstigen Umständen gewachsene Caffee an

den wesentlichen Bestandtheilen in seiner Asche: Kali und Phosphorsäure, reicher sey wie der, welcher unter weniger günstigen Umständen zur Reife kam.

Die Analysen des Caffees wurden genau eben so, wie sich beim Thee specieller angegeben findet, ausgeführt und folglich auch die Bestimmung des Coffeins nach Mulder's Methode, wozu die rohen Caffeebohnen bei + 100° getrocknet, möglichst fein zerkleinert (was nach dem Trocknen leicht geschieht), 3 Mal nach einander mit Wasser ohne Säure-Zusatz ausgekocht und die Abkochungen jedesmal abcolirt wurden (weil sie sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit nicht filtriren liessen), um sie dann zu vermischen, mit Magnesia im Ueberschuss vermischt einzutrocknen und aus dem trocknen Rückstande das Coffein mit Aether oder, was wegen der grösseren Löslichkeit rascher geschieht, mit Chloroform auszuschütteln etc.

Die Resultate der zahlreichen analytischen Bestimmungen kommen nun darauf zurück, dass wir durch dieselben zwar die procentischen Gehalte der wesentlichsten Bestandtheile des Caffees erfahren, dass daraus aber kein chemischer Weg zur Werthbestimmung des Caffees abstrahirt werden kann, und stellt Weyrich die Resultate daher sämmtlich in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammen, und darin weist aus die Rubrik (a) die Namen der 25 Caffeesorten; (b) den *Preis* für 100 Pfund in Thalern; (c) den Gehalt an *Coffein*; (d) den Gehalt an *Aschenbestandtheilen*; (e) den Gehalt an *Kali* im *Caffee* selbst; (f) den Gehalt an *Kali in der Asche*; (g) den Gehalt an *Phosphorsäure im Caffee* selbst; (h) den Gehalt an *Phosphorsäure in der Asche* desselben, alle diese Gehalte in Procenten:

a	b	c	d	e	f	g	h
1) Braun Preanger	55,250	0,71	4,80			0,42	8,89
2) Feinster gelber Mocca	49,054	0,64	4,06	2,13	52,66	0,42	10,45
3) Gelber Menado	46,500	1,22	4,03			0,39	9,27
4) Blauer Menado	42,000	1,38	4,11			0,36	8,05
5) Alexandria Mocca	41,507	0,84	4,19			0,44	9,21
6) Feinster Plantagen Jamaika	40,507	1,43	3,83	1,87	50,99	0,31	8,18
7) Erste Sorte Surinam, Art Java	40,250	1,78	4,39			0,56	12,17
8) Preanger	40,000	0,93	4,36			0,35	8,05
9) Zweite Sorte Surinam, Art Java	39,000	1,04	4,77			0,33	6,90
10) Perl Plantagen Ceylon	35,847	0,78	4,02			0,31	7,74
11) Gelber Java	34,250	0,88	4,31			0,28	6,64
12) Westindischer, Art Java	33,250	1,22	4,21			0,32	7,60
13) Myssore	30,186	1,23	4,20	2,12	55,26	0,31	7,51
14) Malabar	30,186	0,88	4,27			0,60	14,23
15) Grauer Java	29,000	2,21	4,01			0,41	10,21
16) Costa Rica	27,922	1,18	4,94			0,46	9,30
17) Kleinbohniger Plantagen Ceylon	26,414	1,53	4,00			0,27	6,75
18) Washed Rio	26,414	1,14	4,53			0,51	11,44
19) Perl Native Ceylon	25,659	1,14	4,65			0,72	15,56
20) Erste Sorte Native Ceylon	24,527	0,87	4,65			0,41	8,98
21) Zweite Sorte Native Ceylon	23,395	1,54	4,80			0,44	9,23
22) Afrikanischer Mocca	22,640	0,70	4,70	2,80	64,61	0,38	8,28
23) Jamaika Feldcaffee	21,885	0,67	4,82	2,83	58,81	0,42	8,78
24) Dritte Sorte Native Ceylon	21,131	1,59	4,87	2,60	58,66	0,40	8,40
25) Santos	18,867	1,46	4,81	2,67	55,63	0,48	10,07

Nr. 2 war abgelagert und ist selten zu haben. Nr. 5 war in Arabien cultivirt und aus Alexandrien bezogen. Nr. 6 war direct bezogen. Nr. 7—12 waren durch Europäer cultivirt. Nr. 13 und 14 Englische Cultur, via Ceylon, in Europa mit Mocca vermischt. Nr. 16 von Punta Arenas bezogen und daselbst cultivirt. Nr. 17 war Gartencaffee durch Europäer cultivirt. Nr. 18 war gewaschener feiner Brasil. Caffee in Brasilien gezogen und von Rio Janeiro exportirt. Nr 19, 20 und 21 waren Feldcaffee von Eingebornen cultivirt. Nr. 22 war durch die Erde bitter und sehr gering, via Mogador bezogen. Nr. 23 war von Jamaika bezogen.

Nr. 24 war Feldcaffee, durch Eingeborene cultivirt, und Nr. 25 war in Brasilien cultivirt und von Santa Catharina bezogen.

Es ist nun leicht einzusehen, dass auf die obigen Resultate kein chemischer Weg zur Werthbestimmung *unverfälschter* Caffeesorten gegründet werden kann, während sie für die Untersuchung wirklich künstlicher Caffebohnen mehrfache Anhaltepunkte zu gewähren im Stande sind (Jahresb. für 1870 S. 101 und S. 497; für 1872 S. 85 und 526).

Im „practischen Techniker 1873 S. 31" und daraus im „Polyt. Centralblatt N. F. XVII, 471" wird ferner nachgewiesen, dass die Consumption des Caffee's überall im Steigen begriffen ist, seit 50 Jahren z. B. in *Frankreich* um das *Sechsfache*, in *Oesterreich-Ungarn* um das *Fünffache* und in *Deutschland* ums *Doppelte.*

Die Gesammtmenge des im Jahre 1870—1871 in den Welthandel gebrachten Caffee's wird auf 7½ Millionen *Centner* berechnet, und waren davon producirt in

Brasilien	3,225,700	Costa-Rica	262,800
Java u. Sumatra	1,412,000	Portorico	192,000
Ceylon	1,000,000	Venezuela	184,200
St. Domingo	450,000	Guatemala	90,000
British-Indien	327,000	Cuba	76,000.

Der durchschnittliche Verbrauch in dem Zeitraume von 1868 bis 1871 war in den einzelnen Ländern pro Jahr folgender:

			pro *Kopf*:
Belgien	443,320	Centn.	8,82 Pfd.
Holland u. s. Colonien	1,942,203	„	7,00 „
Schweiz	180,704	„	6,76 „
Nordamerika	1,993,601	„	5,20 „
Dänemark	86,250	„	4,83 „
Deutschland	1,669,238	„	4,35 „
Schweden	149,061	„	3,60 „
Frankreich	1,168,600	„	3,20 „
Oesterreich-Ungarn	535,436	„	1,46 „
Italien	252,742	„	0,94 „
Grossbritannien	265,420	„	0,83 „
Russland	126,369	„	0,18 „

Merkwürdig ist es, dass in dem grössten Russland am allerwenigsten Caffee consumirt wird.

Caffeestaub. Der von Peckolt (Jahresb. für 1864 S. 61) ertheilte Rath, die von den Caffeefrüchten bei den Ausschälen der sogenannten Caffeebohnen abfallenden und Caffeestaub genannten Schaalen als Surrogat für die Caffeebohnen in Anwendung zu ziehen, und die Nachrichten über den schon langjährigen Gebrauch dieser Abfälle in Yemen (Arabien) von Maltzan (Jahresb. für 1871 S. 58) scheinen nicht unbeachtet geblieben zu seyn, indem wir bereits, wenigstens hier in Göttingen und ohnstreitig schon vielerwärts, bei alten Victualien-Händlern ein Präparat unter dem Namen

Sacca-Caffee oder *Sultan-Caffee* ziemlich billig offerirt antreffen, welches nach einer Mittheilung in der „Gartenlaube“ und danach wiederum in dem „Hann. Courier vom 28. November 1873 — Abendausgabe“ nichts anderes betrifft, als die genannten Abfälle geröstet und pulverisirt. Nach dieser, auf Erkundigungen an Handelsplätzen, wo dieses Präparat vertreten ist, beruhenden Mittheilung hat der Sacca-Caffee nicht den Zweck, die Caffeebohnen ihrer ganzen Quantität nach zu ersetzen und so ein völliges Surrogat für Caffee zu seyn, sondern nur die Aufgabe, als ein Zusatz zu denselben verwandt zu werden, um den Wohlgeschmack und die Kraft desselben wesentlich zu steigern, wie solches die Araber schon lange thun und behaupten sollen. Diese Bedeutung des Sacca-Caffee's soll auch bei Versuchen von Sachverständigen und namentlich von Chemikern völlig bewährt gefunden seyn. Um diesen Zweck zu erreichen, soll man die gewöhnlich gerösteten und gemahlenen Caffeebohnen mit $^1/_5$ bis $^1/_4$ seines Gewichts Sacca-Caffee vermischen und aus dem Gemisch in gewohnten Mengen den Auszug zum Trinken herstellen. Die Vortheile dieses Zusatzes bestehen also nicht allein in dem wesentlich gehobenen Wohlgeschmack des Getränks, sondern auch darin, dass $^1/_5$ bis $^1/_4$ des Materials dazu um so viel billiger ist, als der Sacca-Caffee wohlfeiler im Verhältniss zu den Caffeebohnen zu stehen kommt, was bei den gegenwärtigen hohen Preisen der letzteren schon eine Bedeutung hat und wahrscheinlich in der Folgezeit noch eine weit grössere Bedeutung erlangen dürfte, wenn erst die Neuheit des Sacca-Caffee's und die damit gewöhnlich verbundene Speculationssucht vorüber gegangen ist, indem von dem Caffeestaub in den Ländern, wo der Caffeestrauch cultivirt wird, ja enorme Massen alljährlich gewonnen werden müssen, welche bisher ganz unverwerthet blieben, zumal nach Peckolt in dem Verhältniss wie 72 : 64 mehr Caffeestaub als Caffeebohnen gewonnen und von Cantagallo allein 64 Millionen Pfund Caffeebohnen exportirt werden sollen (man vergleiche hier auch die Productions-Nachweisung im Vorhergehenden).

Nach Vorstehenden darf man also nicht auf den Gedanken kommen, dass der Sacca-Caffee ein völliges Surrogat für Caffeebohnen sey, was sonst leicht so genommen werden könnte, weil man ihn im Handel als ein Surrogat dafür proclamirte. — Eben so darf man sich auch wegen des Erfolges beim Genuss nicht täuschen: Es mag immerhin möglich seyn, dass der Geschmack dadurch wesentlich verbessert wird, aber was die angegebene gesteigerte Kraft in der Wirkung betrifft, so sollte man, wenn der Gehalt an Caffein sie bedingt, vielmehr eine Verminderung darin zu erwarten haben, da nach Peckolt der Caffeestaub nur 0,082 Proc. Caffein enthält, während in den Caffeebohnen je nach den Sorten derselben 0,17 bis 0,86 Proc. davon vorkommen.

Die Verwerthung des Caffeestaubs in der angeführten Art hat bei den jetzigen hohen Caffeepreisen gewiss eine grosse Bedeutung, nur ist es dabei sehr zu wünschen, dass das davon in

den Handel gesetzte Präparat nicht mit Cichorien etc. etc. verfälscht werde. Nach obiger Mittheilung sollen gründliche chemische Untersuchungen constatirt haben, dass dergleichen Verfälschungen bei dem Sacca-Caffee noch nicht stattgefunden haben, man sollte sie auch wegen der enormen Massen von bisher unverwerthetem Caffeestaub kaum erwarten können, und wollen wir wünschen, dass die Fabrikanten den Sacca-Caffee auch in Zukunft ehrlich und nur aus Caffeestaub bereiten.

Cephaelis Ipecacuanha. Zu den Substitutionen der allein nur officinellen *geringelten Brechwurzel* von dieser Rubiacee zählt bekanntlich die

Gestreifte Brechwurzel von der Ronabea emetica, welche auch *schwarze* Brechwurzel genannt wird. Planchon (Journ. de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVI, 404 und XVII, 19—22) hat darüber die Beschreibungen und Abbildungen der Brechwurzeln von Vogl (Jahresb. für 1867 S. 64—71), die Brechwurzelproben in der von Guibourt hinterlassenen pharmacognostischen Sammlung, die Angaben von Dorvault (Pharmacie centrale), von Durand (Œtude des différentes racines d'Ipecacuanha du commerce. Thèses de l'Ecole de Pharmacie de Paris, 1870), von Thenot (De la cellule végétale. Thèses de l'Ecole de Pharmacie de Paris, 1870) und von Menier (Des Ipecacuanhas. Thèses de l'Ecole de Pharmacie de Paris. 1871) unter einander genau verglichen, und ist er dabei zu demselben Resultat gekommen, wie schon Thenot und Menier, dass nämlich unter dem Namen „gestreifte Brechwurzel" zwei ganz verschiedene Wurzeln zusammengefasst worden sind, welche er nun entschieden trennt, wegen ungleicher Dimensionen gewisser Theile mit Ipecacuanha striata major und Ipecacuanha striata minor bezeichnet und folgendermaassen kennzeichnet:

Die *Ipecacuanha striata major* bildet 9 bis 10 Centimeter lange und 5 bis 9 Millimeter dicke, gerade, zuweilen auch schlangenförmig gebogene und nur selten gewundene Stücke, welche am oberen Ende häufig einen oder mehrere durch ihre glattere Oberfläche leicht unterscheidbare Stengelstumpfe zeigen. Die Wurzel besitzt entfernte Einschnürungen, einzelne Querrisse und ringsum zahlreiche starke Längsstreifen. Aussen sind die Stücke rehfarbig, zuweilen in Rothbraun übergehend. Auf dem Querschnitt erkennt man eine hornig aussehende, weissliche, durch Rosa und Violett ins violett Schwärzliche übergehende, und von Nägeln der Finger Eindrücke annehmende *Rinde* und einen gelblich weissen *Holzkern*, dessen Durchmesser von dem der Rinde nur 1/3 beträgt. Die Wurzel besitzt einen wenig bemerkbaren Geruch, und einen nur faden, oft süsslichen, kaum widrigen Geschmack.

Bei einer mikroskopischen Betrachtung erscheint in der Rinde unter 5 bis 6 Schichten von röhrigen und bräunlichen Zellen ein aus grossen, polygonalen und langgestreckten Zellen gebildetes Parenchym, dessen Zellen nach dem Holzkern zu kleiner und regel-

mässig hexagonal werden, und fast geradlinige strahlige Reihen bilden; eine gewisse Anzahl derselben schliesst Gruppen von Raphiden ein, und sämmtliche führen eine amorphe, in Wasser lösliche und auf eine alkalische Kupferlösung reducirend wirkende Substanz, aber *keine Stärke.* Der Holzkern besteht aus strahlig angeordneten Reihen von Spiroiden mit incrustirten Wänden, zwischen denen sehr enge und im Durchmesser die Spiroiden nicht übertreffende Gefässe eingeschoben worden sind, welche ebenfalls keine Stärke enthalten.

Besonders characterisirt ist die Wurzel mithin 1) durch die völlige Abwesenheit von Stärke, 2) durch die eigenthümliche Organisation des Holzkerns und 3) durch die reichliche Menge einer in Wasser löslichen und auf Kupfer reducirend wirkenden Substanz in den Zellen der Rinde.

Diese Ipecacuanha striata major kommt aus Neugranada, und wird hier von der Ronabea (Psychotria) emetica gewonnen, wovon sich Planchon durch Vergleichung der Wurzeln, welche Triana und Posada von dieser Pflanze selbst gesammelt hatten und ihm zur Verfügung gestellt waren, mit der käuflichen Drogue völlig überzeugte. — Sie enthält nach Dorvault nur wenig Emetin, und gibt Attfield den Gehalt von demselben zu $2^3/_4$ Proc. an (vergl. darüber Jahresb. für 1869 S. 67 und 68).

Die *Ipecacuanha striata minor* zeigt weit geringere Dimensionen: Die Stücke sind nur 2 bis 3 Centimeter und darüber lang, einige fast cylindrisch, ohne Einschnürungen und nur 2 bis 3 Millimeter dick; andere sind ganz spindelförmig und noch wieder andere erscheinen als aus cylindrischen oder birnförmigen Stücken an einander gewachsen (wie sie auch die eine Figur von Vogl vorstellt) und sind solche Exemplare gewöhnlich dicker bis zu 5 oder 6 Millimeter. Die Farbe dieser Ipecacuanha ist aussen graubraun und dunkler, wie bei der Ip. str. major. Die Längsstreifen sind fein und regelmässig. Auf einem Querschnitt zeigt sich die Rinde hornig und fester, wie bei der Ip. str. major. Der Holzkern ist gelblich und mit einer grossen Anzahl von Poren versehen, die schon mit Hülfe einer Loupe erkannt werden können.

Unter einem Mikroskop zeigt die *Rinde* nach aussen 7 bis 9 Lagen von sehr engröhrigen Zellen, darunter nach innen ein dickes Parenchym von Zellen, welche unregelmässige buchtige Wandungen haben und mit Stärke gefüllt sind, hier und da auch Raphiden einschliessen, und im Innern eine holzige Zone, auf deren Querschnitt man radiale Reihen von Zellen und enge polygonale Fasern erkennt. Der Holzkern unterscheidet sich sogleich schon durch eine grössere Dimension der Gefässe, welche ihm ein poröses Ansehen geben, und welche über die sie umgebenden Holzzellen zierlich hervorragen.

Besonders characterisirt ist diese Wurzel 1) durch den Gehalt an Stärke, 2) durch die Entwickelung der Holzzone, 3) durch die Grösse der Gefässe, und 4) durch einen grössern Gehalt an

Emetin, welcher nach Pelletier 9 und nach Attfield 6,5 Proc. beträgt.

Den Ursprung dieser Ipecacuanha konnte Planchon nicht ermitteln. Ihr anatomischer Bau weicht von dem der vorhergehenden Wurzel zu sehr ab, als dass sie von einer Ronabea (Psychotria)-Art herkommen könnte, und erinnert derselbe vielmehr an den der weissen Brechwurzel von der Richardsonia scabra, zu welcher jedenfalls Uebergänge vorkommen, indem Planchon von Hanbury eine Probe von einer Ipecacuanha falsa bekam, welche Ipecacuanha striata minor mit Wurzelstücken der Richardsonia scabra gemengt war.

Ueber eine in dem botanischen Garten zu Calcutta in Indien unternommene Acclimation der wahren *Cephaelis Ipecacuanha* und auch der *Convolvulus Purga* sind im „Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. IV, 221; 241; 261" ausführliche Mittheilungen gemacht und mit Ansichten und Vorschlägen von Gammie und Kurz begleitet worden, deren Tendenz aber ausserhalb der Pharmacognosie liegt. Es will danach scheinen, wie wenn die Erzielung der Pflänzlinge in den Anzuchtshäusern eben so glücklich erfolgt, als man für den Anbau derselben im Freien noch keinen erfolgreichen Modus gefunden hat (vgl. Jahresb. für 1872 S. 86).

Richardsonia scabra. Im „Journal de Pharm. et de Chem. 4. Ser. XVII, 243" lesen wir, dass diese Rubiacee, wahrscheinlich aus Mexico eingeführt, gegenwärtig sehr häufig in den Fichtenwäldern von Georgien in Nordamerika vorkomme, und dass Dr. Roehmer zu Mobile (Alabama) die Wurzel derselben anstatt der dort sehr seltenen und theuren wahren Ipecacuanha und der zu heftig brechenerregenden Wurzel von Euphorbia Ipecacuanha in Anwendung gebracht und dabei sehr gute Erfolge erzielt habe.

Cinchoneae Cinchoneen

Cinchona. Für die Quinologie liegen auch in diesem Jahre wieder eben so vielseitige als wichtige und interessante Arbeiten zu Referaten vor. Zunächst über die

A. *Cultur der Chinabäume.* In Betreff der in den letzteren Jahresberichten wiederholt erwähnten unangenehmen und in den Pflanzungen sowohl in Holländisch- als auch Englisch-Indien schwer zu vermeidenden

Bastard-Erzeugnisse könnte es nach den Angaben von Oudemans (Jahresb. für 1871 S. 62) wohl scheinen, wie wenn die in der Pflanzung Tjibodas auf Java von De Vry (Jahresb. für 1872 S. 100) beobachtete und für das Product einer Befruchtung der Cinchona Calisaya durch die Cinchona Pahudiana erklärte *Cinchona Calisaya hybrida s. dubia* (Cinchona Hasskarliana *Miq.*) viel mehr aus einer Befruchtung der Cinchona Calisaya durch die Cinchona scrobiculata hervorgegangen sey. Dass aber diese letztere Erzeugung durchaus nicht angenommen werden kann, folgt entscheidend aus einer brieflichen Mittheilung von De Vry, zufolge

welcher derselbe 1) sie während seines früheren Aufenthalts auf Java in der genannten Plantage unter seinen Augen in der erwähnten Art aus der Cinchona Calisaya und der-Cinchona Pahudiana entstehen sah, und 2) die Cinchona scrobiculata in den Pflanzungen auf Java gar nicht vorkommt und daher in denselben auch keine hybride Formen erzeugen kann. — Ueber den Bestand und die statistischen Verhältnisse der Cinchonen-Pflanzungen in

1. *Holländisch-Indien* geben zunächst zwei neue, die zweite Hälfte des Jahres 1872 betreffende Berichte von v. Gorkom (Regensburger Flora für 1873 Nr. 12; N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIX, 103; Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland für 1873 p. 170) sehr specielle Nachrichten.

Wir erfahren daraus den Beschluss der Holländischen Regierung, dass die von ihr auf Java seit 1851 ins Leben gerufenen und auch fernerhin ihren Vorschriften unterstehehenden Pflanzungen insgesammt einen Umfang von 800 Bouvs (= 56772 Ares oder 56777200 Quadrat-Meter) erhalten und dann darauf beschränkt werden sollen, um darin nicht allein 2 Millionen Chinabäume fortwährend unterhalten und auf Chinarinden auszubeuten, sondern auch um daneben die Einrichtungen zur Anzucht neuer Pflänzlinge für die Ergänzung ausgehender Chinabäume und für die Abgabe an Privat-Unternehmer genügend bewirthschaften zu können. Eine darüber hinausgehende Erweiterung und Vermehrung der Pflanzungen dürfte kaum zu erwarten seyn, da die Urbarmachung der Waldgründe zu erhebliche Mittel und Arbeitskräfte erfordert, und weil die Holländische Regierung, wie schon 1863 der Niederl. Colonial-Minister und General-Gouverneur aussprach, die Cinchonen-Cultur gleich von Vorn herein weder aus Gewinnsucht noch in der Absicht, daraus ein Geheimniss und Monopol zu machen, unternommen hat, sondern nur um der Menschheit zu dienen und demzufolge ein befriedigend rentirendes Muster-Etablissement auch für Privat-Unternehmer zu gründen und zu unterhalten, und aus dem Folgenden wird hervorgehen, wie dieses schöne Ziel mit dem Jahr 1873 in jeder Beziehung völlig erreicht zu werden angefangen hat.

Dieses regierungsseitig für die dauernde Bewirthschaftung und Ausbeutung auf 800 Bouws begrenzte, aber darum doch sehr riesige Cinchonen-Etablissement umfasst 7 Pflanzungen, welche an Plätzen, die sich für dieselben am günstigsten herausgestellt hatten, angelegt worden sind, nämlich:

Namen der Pflanzungen:	Auf dem Gebirge:	In einer Seehöhe von:	
Lembang	Tangkoeban Prahoe	1251	Fuss
Nagrak	„ „	1625	„
Tjibitoeng	Waijang	1527½	„
Tjiberem	Malawar (Ostseite)	1560	„
Tjiniroean	„ (Westseite)	1566½	„
Rioengoenoeng	Tiloe	1625	„
Kawah-Tjiwidei	Kendeng-Patoeha	1950	„

und beherbergten dieselben Ende 1870 im vollen Grunde hoffnungsvoll vegetirend allerdings erst von der Cinchona

	Calisaya vera et hybrida:	succirubra et Caloptera:	officinalis varitates:	lancifolia:	Micrantha:
Lembang	122089	14412	0	0	200
Nagrak	144196	29940	20000	3762	62
Tjibitoeng	128119	26270	5200	1613	50
Tjiberem	195617	22576	10912	834	110
Tjiniroean	274326	47440	19054	8265	308
Rioengoeneng	247412	33925	11460	12016	170
Kawah-Tjiwidei	123664	4868	195476	1066	130

zusammen also 1705542 Chinabäume; allein zu derselben Zeit waren in den Anzuchts-Einrichtungen daneben auch schon wieder 382169 junge Pflänzlinge (271286 von Cinchona Calisaya vera et hybrida; 15200 von C. succirubra et Caloptera; 51402 von den Varietäten der C. officinalis, und 44281 von C. lancifolia) in so weit entwickelt vorhanden, dass v. Gorkom davon bis Mitte 1873 bereits 294458 Exemplare entnehmen und in die eigentlichen Pflanzungen zur Completirung der für dieselben festgestellten 2 Millionen Chinabäume einführen zu können hofft, zumal es ihm geglückt war, im vorhergehenden Jahre (1872) aus denselben 325531 Pflänzlinge in die Pflanzungen zu übertragen und ausserdem noch zahlreiche Exemplare an Privat-Unternehmer abzugeben. Sollten nun auch Mitte 1873 die 2 Millionen Chinabäume in den Pflanzungen noch nicht völlig erreicht seyn, so kann solches mit Ende dieses Jahres doch wohl stattgefunden haben, denn aus einem neuen Bericht von v. Gorkom (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1873 p. 229) über die Monate Januar, Februar und März 1873 geht hervor, dass im Laufe dieses Vierteljahrs nicht allein die dauernden Pflanzungen einen Zuschuss von 64775 Chinabäumen (39550 der C. Calisaya vera et hybrida, 6475 der C. succirubra et Caloptera, 16600 der C. officinalis und 2150 der C. lancifolia) bekommen hatten (die gesammte Anzahl dadurch also schon auf 1770317 gestiegen war) und ausserdem wieder 6872 Pflänzlinge an Privat-Unternehmer abgegeben worden waren, sondern dass auch in den Anzuchts-Einrichtungen doch noch 329580 junge Pflänzchen verblieben. Aus einem weiteren Bericht von v. Gorkom (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland VI, 342) über die 3 Monate April, Mai und Juni geht ferner hervor, dass nach Ablauf dieses zweiten Quartals 1873 die genannten Pflanzungen 1800252 Chinabäume umfassten, dieselben also einen Zuwachs von 29935 Bäumen erhalten hatten, und dass daneben in den Anzuchts-Einrichtungen schon wieder 34640[illegible] Pflänzlinge vorhanden waren. Nach den jüngsten durch Hasskarl (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 668 und XIX, S. 1 im beigelegten Handelsblatt) mitgetheilten Nachrichten von v. Gorkom über die 3 Monate Juli, August und September 1873 endlich ist die Anzahl der Chinabäume in den 7 Gouvernements-Pflanzungen am Ende September auf 1877060 gestiegen und die Vervollständigung derselben zu 2 Millionen auf den 1. April 1874

in sichere Aussicht gestellt. Dieses Ziel hätte man wohl schon, wie früher beschlossen, mit dem Schluss des Jahres 1873 erreichen können, man hat es aber absichtlich weiter hinausgeschoben, um vorzugsweise diejenigen Cinchona-Arten, welche sich nach den unaufhörlich fortgesetzten Analysen von v. Moens in Betreff ihres Gehalts an Chinabasen am werthvollsten und constantesten erwiesen, in den Pflanzungen zur Hebung ihrer Bedeutung gegen schlechtere Cinchona-Arten auszuwechseln, und dafür von den verdrängten Chinabäumen die Rinden einsammeln und präpariren zu können. Am werthvollsten haben sich die Cinchona officinalis und insbesondere die Cinchona Calisaya Ledgeriana (über die nachher ein Weiteres vorkommt) herausgestellt, von welcher letzteren Cinchone daher im Jahre 1873 allein über 100000 Exemplare für die Pflanzungen aufgezogen worden sind. — Kehren wir nun zu den Berichten von v. Gorkom über die zweite Hälfte des Jahres 1872 wieder zurück:

Für die *Bewirthschaftung* der sämmtlichen 7 Gouvernements-Pflanzungen sind ausser dem Director, v. Gorkom, 9 und seit April 1872 nur 7 europäische Aufseher, 1 Zimmermann, 1 Postläufer und 136 Arbeiter fest angestellt, und haben die Besoldungen derselben, so wie die Unkosten für die Verpackung und den Transport eingesammelter Rinden und Pflanzen, für Geräthschaften etc. während 1872 insgesammt nur 48936 Holl. Gulden, mithin etwa 464 Holl. Gulden weniger betragen, als die Regierung dafür ausgesetzt hatte. In diesem Jahre hatte dieselbe aber auch für den Bau und die Ausstattung eines im Mai eröffneten Laboratoriums, so wie für den darin angestellten Chemiker Moens noch 8744 Holl. Gulden zur Disposition gestellt, von welcher Summe aber etwa 680 Gulden erspart wurden.

In Betreff der *Vermehrung* der Chinabänme hat v. Gorkom schon früher die Erfahrung gemacht und in der im Jahresberichte für 1869 S. 68 citirten Broschüre S. 26 ausgesprochen, dass die aus Samen hervorgehenden Bäume mehr oder weniger entarten und entsprechend ungleich werthvolle Rinden erzeugen, während aus Stecklingen hervorgehende Bäume ihre natürliche Beschaffenheit beibehalten. So weit wie möglich hat er daher die Erzeugung aus Stecklingen in Anwendung gebracht, aber da dieselbe weit mehr Sorgfalt und Uebung erfordert, so hat daneben die Erzielung aus Samen, wie aus dem neuesten Berichte über das erste Quartal 1873 zu ersehen ist, auch jetzt noch nicht ganz verlassen werden können.

Für die *Gewinnung* der Chinarinden in den Pflanzungen im Jahre 1872 hat v. Gorkom 5 bis 8 Jahre alte Chinabäume gewählt und dieselben so kappen lassen, dass die Stumpfe wieder ausschlagen und Sprossen entwickeln, von denen v. Gorkom in Zeit von 6 Jahren eine neue Rinden-Ernte zu machen hofft. Chinabäume, welche in den Pflanzungen aus irgend einem Grunde ausgehen oder wegen der Rinden-Ernte ganz ausgegraben werden müssen, ersetzt man sogleich aus den Anzuchts-Vorrichtungen

durch neue Pflänzlinge von den Cinchonen, welche die werthvollsten Rinden entwickeln, um so den vorhandenen Bestand nicht allein fortwährend auf gleicher Höhe zu erhalten, sondern auch immer weiter mit besseren Bäumen auszustatten und von denselben von Jahr zu Jahr entsprechend werthvollere Rinden für den Handel zu gewinnen. Auf das Schälen, Sortiren, Formen, Trocknen und Verpacken der Chinarinden verwendet v. Gorkom stets die grösste Sorgfalt, indem er der Meinung ist, dass das hierdurch erzielte schönere Aussehen derselben den hohen Preis mit begründet habe, zu welchem die Ernte von 1871 (Jahresb. für 1872 S. 102 und 104) in Amsterdam verkauft worden sey. Bei dem Trocknen verlieren die Chinarinden durchschnittlich 67 Proc. an Gewicht, und im Jahre 1872 hat v. Gorkom 36000 Pfund trockner Chinarinden gewonnen, welche dicker, reichlicher mit Flechten- und Pilzbildungen besetzt und überhaupt weit schöner im Ansehen seyn sollen, wie die der vorigjährigen Ernte, und worüber nachher ein Weiteres referirt werden wird, da sie bereits in Amsterdam angekommen und verauctionirt worden sind. Die Einsammlung dieser Rinden wurde in den Monaten Juli und August 1872 ausgeführt, und waren dazu 24000 Chinabäume erforderlich, ohne den Pflanzungen diese Ausbeutung ansehen zu können, und hatte also im Durchschnitt jeder Chinabaum 4³/₅ frischer oder 1¹/₂ Pfund trockener Chinarinde geliefert. Den 36000 Pfund hätte v. Gorkom 1872 leicht noch weitere 20000 Pfund Rinde von der so reichlich in den Pflanzungen vertretenen Cinchona succirubra hinzufügen können, aber er hat diese Cinchone für das Mal unberührt gelassen, nicht weil die Rinde derselben arm an Chinabasen ist, insofern dieselben darin nach Moens 6 bis 8 Procent betragen, sondern weil sie kein so schönes Ansehen darbietet, um gut verkäuflich aufzutreten, und weil er hofft, dass sich dasselbe bei der weiteren Vegetation verbessern werde. Dagegen hat v. Gorkom 1872 aus unansehlichen und zerbrochenen Rindenstücken noch 8000 Pfund Pulver herstellen lassen und in mit Blech ausgelegten Kisten nach Amsterdam versandt, welches gut aussehen, frisch riechen, 2 bis 4 Procent Chinabasen enthalten und zum medicinischen Gebrauch ausgezeichnet seyn soll. Die Kisten für Verpackung und Versendung der Chinarinden werden aus den Brettern der Stämme von Bäumen fabricirt, welche aus dem Urwalde zur Urbarmachung des Bodens für die Pflanzungen in überreichlicher Anzahl entfernt werden müssen, so dass sie nur Arbeitslohn kosten. Nach v. Gorkom soll sich die Gewinnung trockener Chinarinden aus den Pflanzungen zukünftig in folgender Art steigern

Jahr	Ausbeute	Jahr	Ausbeute
1873	60000 Pfund	1875	150000 Pfund
1874	100000 „	1876	200000 „ ,

eine völlig geregelte Ernte und Ausfuhr selbstverständlich aber erst dann eingeführt werden können, wenn die constant zu unterhaltende Anzahl von 2 Millionen Chinabäume in den Pflanzungen

erreicht worden und deren Ertragsfähigkeit keinen erheblichen Schwankungen mehr unterworfen ist, worauf Moens (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 322) den alljährlichen Ertrag auf 2 bis 300000 Holl. Gulden abschätzen zu dürfen glaubt.

Den wichtigsten und erfreulichsten Aufschwung hat jedoch die Cinchonen-Industrie auf Java jedenfalls, und wegen der bisherigen Angaben darüber von De Vry und von Howard (Jahresb. für 1872 S. 103) ganz unerwartet, durch die von den Vorstehern zwar schon länger erhoffte, aber erst 1872 mittelst zahlreicher Analysen von Moens sicher erkannte und festgestellte Thatsache gewonnen, dass die in den Pflanzungen seit dem Fallenlassen der Cinchona Pahudiana (Jahresb. für 1872 S. 100) hauptsächlich erzeugte Cinchona Calisaya vor Allem im Gehalt an Chinabasen und insbesondere an Chinin, drei höchst ungleichen Varietäten entspricht, allmällig in immer grösserer Menge hervorgegangen 1) aus *Javasamen* oder Samen, welcher auf Java von den Exemplaren der Cinchona Calisaya gewonnen wurde, für die zum Beginn der Cultur (1852) nicht allein Weddell einige lebende Pflänzlinge eingesandt sondern Hasskarl auch Samen besorgt hatte, und 2) aus *Boliviasamen* oder Samenproben, welche den Pflanzungen seit 1864 aus Bolivia a) durch den Consul Schuhkraft und b) durch Ledger zugekommen waren, und dass die aus dem Samen von Ledger eine Rinde von ausgezeichneter Qualität entwickelt. Im Mittel von 8 und 9 Bestimmungen bekam Moens nämlich aus der Rinde der Cinchona Calisaya, welche erzielt worden war aus

	Javasamen:	Boliviasamen von Schuhkraft:	Ledger:
Chinabasen in Summa	5,04	4,88	7,25 Proc.
Chinin	1,23	2,32	5,53 „
(Schwefelsaures Chinin	1,64	3,11	7,44) „
Chinidin	1,24	0,43	0,43 „

Die Rinde der Cinchona Calisaya aus *Javasamen* erscheint demnach von der derselben aus Boliviasamen dadurch sehr wesentlich verschieden, dass sie zwar einen ansehnlichen Gehalt an Chinabasen besitzt, unter denselben aber weit weniger Chinin und daneben eine fast gleiche Menge von Chinidin enthält, und erwartet Moens auch nicht, dass sie beim Aelterwerden an Chinin reicher und an Chinidin ärmer werde. Sie ist offenbar die Rinde, welche bisher so häufig von De Vry, Jobst und Moens chemisch geprüft worden ist und dabei gerade keine so glänzende Resultate ergeben hatte, so dass Jobst (Jahresb. für 1872 S. 106) den Producenten anrieth, für die Folge vorzugsweise auf Erzielung guter und äusserlich gut aussehender Medicinalrinden alle mögliche Sorgfalt zu verwenden, weil dieselben theurer bezahlt würden, wie die für die Bereitung des Chinins vortheilhafteren Rinden von Fabrikanten. Mit den Resultaten von Jobst erklärt sich Moens (an angef. O.) sehr befriedigt, weil sie mit den seinigen ziemlich übereinstimmten, während er die Resultate

von De Vry und die von demselben so wie von Howard (Jahresb. für 1872 S. 103) darauf gegründeten Beurtheilungen sowohl dieser Rinde als auch der Rinden von den übrigen in den Regierungs-Pflanzungen auf Java vorhandenen Chinabäumen entschieden als ungerechtfertigt zurückweist: wenn De Vry nicht allein die bisherigen Erfolge der China-Cultur auf Java für ungenügend erklärt und nur allein in der Cinchona officinalis einen Lichtpunkt für die Zukunft erblickt, sondern auch hier wie bei jeder andern Gelegenheit die Chinarinden aus den Pflanzungen in British-Indien als besser, wie die Java-Chinarinden bezeichnet, so begreifft Moens nicht, warum denn die Resultate der Analysen der ersteren von Broughton und Howard mit denen der letztern von Jobst und von ihm selbst eine genügende Uebereinstimmung darböten, und warum die Käufer der Javarinden die Sendung derselben von 1872 (Jahresb. für 1872 S. 102) theurer wie die vorhergehende bezahlt, und statt dessen nicht die billigeren Chinarinden aus British-Indien zu acquiriren gesucht hätten? Daneben erklärt Moens die Behauptung von Howard, dass die Rinde von der Cinchona Calisaya auf Java keinen höheren Werth wie die von der berüchtigten Cinchona Pahudiana habe, für ganz unrichtig. Wegen der diesen Urtheilen von De Vry und Howard zu Grunde liegenden Resultate der Analysen des ersteren bemerkt Moens, dass auch er in den verschiedenen Stücken einerlei China den Gehalt an Chinabasen häufig genug sehr ungleich gefunden, aber ein so schlechtes Resultat, wie De Vry, noch von keinem Rindenstück erhalten habe, und glaubt er daher annehmen zu müssen, dass De Vry bei der Wahl der Stücke für die Analysen der javanischen Rinden eben so unglücklich, wie bei den british-indischen Rinden glücklich gewesen sey, und dass er von den javanischen Rinden keine schlechteren Resultate, als er angibt, hätte erhalten können, selbst wenn er daraus die schlechtesten Stücke für die Analyse ausgesucht hätte (vergl. nachher 2 „British-Indien").

Von der Cinchona Calisaya aus Javasamen waren übrigens Ende 1872 nur noch 6 bis 700000 Exemplare vorhanden, weil man sie bei der Rinden-Gewinnung fortwährend beseitigt und durch aus *Boliviasamen* der Cinchona Calisaya, besonders von Ledger, erzielte Pflänzlinge zu ersetzen strebt, so dass von diesen zu derselben Zeit schon 7 bis 800000 Individuen, also weit mehr, wie von denen aus Javasamen, in den Pflanzungen vegetirten und auch schon davon eine kleine Parthie Rinde der neuen nachher specieller besprochenen Sendung von javanischen Chinarinden beigegeben werden konnte. Die aus dem Boliviasamen hervorgehenden Chinabäume sind es nun gerade, welche den erwähnten wichtigen Aufschwung der Cinchonen-Industrie begründen und dieselbe seit 1872 unerwartet dadurch in ein neues Stadium gebracht haben, dass die Rinden derselben, vor allen der aus Samen von Ledger, nach den Analysen von Moens so reich an Chinabasen und unter denselben vorzugsweise an wahren

Chinin sind, dass sie darin selbst die Stammrinden alter Bäume von der Cinchona Calisaya in Bolivia übertreffen zu wollen scheinen (wodurch die von v. Gorkom schon 1869 ausgesprochene Ansicht, dass die Chinabäume nicht erst 30 bis 50 Jahre alt zu werden brauchten, um Rinden mit dem grössten Gehalt an Chinabasen und insbesondere an Chinin zu entwickeln, eine gute Bestätigung gewinnt), und dass die Regierungspflanzungen auf Java von nun an im Stande sind, ausser guten Medicinalrinden auch ausgezeichnetes Material für die Fabrikation von Chinin im Grossen zu liefern, wozu man sich bisher weit unvortheilhafter nur auf die Rinde der Cinchona officinalis beschränken zu müssen glaubte. Sowohl Moens als auch v. Gorkom erklären daher nun die Cinchonen-Industrie auf Java für vollkommen gelungen und den Zweck derselben als völlig erreicht, sie räumen daher auch Niemandem mehr das Recht ein, die Erfolge zu verkleinern und als ungenügend zu bezeichnen, und halten sich überzeugt, dass die javanischen Chinarinden denen aus British-Indien keineswegs nachstehen, sondern vielmehr reicher an Chinin und schöner im Ansehen wären, weil man auf die Cultur der Chinabäume, so wie auf das Schälen und das Präpariren der Rinden davon alle erdenkliche Sorgfalt verwende, während die Chinabäume in British-Indien zu nahe neben einander gepflanzt würden und sie daher keine so dicke und schön aussehende Rinden entwickeln könnten.

In dem vorhin schon citirten Bericht über das erste Quartal 1873 theilt v. Gorkom ferner die Resultate zahlreicher Analysen mit, welche Moens in diesem Quartal von Rinden einzelner Bäume verschiedener Cinchonen in den Regierungs-Pflanzungen ausgeführt hat, und glaube ich hier daraus die Resultate vorlegen zu sollen, welche die Rinden von 8 Exemplaren der Cinchona Calisaya aus Samen von Ledger ergaben; er bekam nämlich nach Procenten aus

	Chinin:	Chinidin:	Cinchonin:	Cinchonidin:	Amorphe Chinabase:
Nr. 1	10,17	0	wenig	wenig	1,75
„ 2	7,73	0	1,12	0,54	0,82
„ 3	6,11	0,09	1,16	0,42	0,27
„ 4	9,91	0	Spur	wenig	2,09
„ 5	5,08	0,86	1,32	0	0,81
„ 6	7,49	0	0	wenig	1,41
„ 7	6,28	0	0,10	wenig	1,09
„ 8	10,90	0	0,44	1,25	1,72

woraus hervorgeht, dass einzelne Bäume dieser Varietät der Cinchona Calisaya nicht allein einen bewunderungswürdig grossen Gehalt an wahren Chinin sondern auch im Uebrigen eine besonders ausgezeichnete Beschaffenheit in ihren Rinden erreichen können.

Aehnliche erfreuliche Resultate hat Moens auch, wie v. Gorkom in seinen Bericht über das *zweite* Quartal 1873 (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland VI, 346) mittheilt, bei

nachher wiederholten Prüfungen der Rinde von derselben Cinchona und von anderen in den Pflanzungen vorhandenen Cinchona-Arten erhalten.

Diesen Aufschwung der Cinchonen-Cultur auf Java erkennt auch De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1873 p. 198) an, aber da dieselbe bereits ausgezeichnete China für den pharmaceutischen Gebrauch (Medicinalrinden) in reichlicher Menge zu liefern vermag, so befremdet es ihm doch, dass man die für die Armee nöthige China noch immer aus Europa beziehe, wie wenn man in Batavia der Meinung wäre, dass die Qualität der China aus Südamerika durch eine doppelte Seereise besser würde (vergl. den nachher folgenden Artikel „2. British-Indien"). Eben so hat die Kunde von dieser so viele Jahre, Kosten und Mühe verursachten und daher wohlverdienten Errungenschaft auch E. F. Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. IV, 21 und 41) bestimmt, sogleich dazu zu gratuliren und sich wegen seiner Aeusserungen über die javanischen Chinarinden zu rechtfertigen, welcher wegen ich hier auf die Abhandlung verweise. In Anbetracht der grossen Schwierigkeiten, welche ein Unternehmen wie die Cinchonen-Cultur an sehr entlegenen und wilden Plätzen der Erde schon voraussichtlich an und für sich haben muss, und welche im Verfolge derselben unerwartet noch weit vielseitiger auftreten können und aufgetreten sind, erblickt Howard darin einen Trost für Moens um so mehr, als man anfänglich in dem Wahn, ein gutes Material requirirt zu haben, durch die übergrosse Einführung der nachher sich wenig werthvoll entwickelnden Cinchona succirubra in die Pflanzungen in British-Indien einen ähnlichen beklagenswerthen Fehlgriff gethan habe, wie früher auf Java mit der unwissentlich überschätzten Cinchona Pahudiana, so dass man also nur durch ein beharrliches Streben und Forschen auch in Indien diejenigen Cinchonen habe erfahren und herbeischaffen müssen, welche die werthvollsten Rinden entwickeln, um dann durch vorzugsweises Vermehren derselben endlich das erstrebte Ziel zu erreichen, weil die Blüthen der Cinchonen, wie Schiller von den „Blüthen der deutschen Muse" sagt, sich nicht am Strahl der deutschen Fürstengunst entfalteten. Im Uebrigen beschäftigt sich Howard dann noch eingehend mit der Ursache, warum die Cinchona Calisaya auf Java die 3 im Gehalt an Chinabasen so wesentlich verschiedene Rinden entwickelt, und er findet sie in 3 von den vielen bereits aufgestellten Spielarten dieser Cinchone begründet. Eine genaue geschichtliche Durchmusterung der Angaben über die Herkunft der Samen dazu und der systematisch-botanischen Arbeiten über die Gattung Cinchona führt ihn dann zu der Annahme, dass die aus Javasamen erzielten Bäume die *Cinchona Calisaya var. rugosa* Miq. (Jahresb. für 1870 S. 108), und die aus Boliviasamen von Schuhkraft hervorgegangenen Bäume die *Cinchona Calisaya josephiana* Wedd. betreffen, während er über die Bedeutung der aus Boliviasamen von Ledger entwickelten Bäume anfangs in

Zweifel blieb, indem sie nach selbst aus Samen von L e d g e r erzogenen Exemplaren weder die Cinchona Calisaya microcarpa noch C. C. boliviana noch C. C. morada *Wedd* (Jahresb. für 1870 S. 113), wofür er sie zunächst ansprechen zu dürfen glaubte, zu seyn schienen, sondern sich vielmehr als eine neue noch nicht beschriebene Varietät bekundeten, für die er die Bezeichnung *Cinchona Calisaya Ledgeriana* empfahl. In der zweiten Abhandlung glaubt er sie doch für die *Cinchona Calisaya microcarpa* W e d d., die „Calisaya zamba s. Zambita" der Eingeborenen, erklären zu müssen, eine höchst werthvolle Varietät, in deren Rinde H o w a r d schon früher neben 4,54 Proc. krystallisirbaren Chinins und 0,14 Pro. amorphen Chinins nur 0,09 Proc. Cinchonin gefunden hatte, und welche in den Pflanzungen durch sorgfältige Vermehrung vermittelst Stecklinge vor Entartung bewahrt worden sey. Nach S. 63 dieses Berichts lässt v. G o r k o m die Vermehrung aber auch in so weit durch Samen bewirken, als sie durch Stecklinge nicht erreicht werden kann, und merkwürdig bleibt es immer, wie sich doch die 3 Varietäten der Cinchona Calisaya in den Regierungs-Pflanzungen auf Java im Allgemeinen constant und entsprechend gleich werthvoll erhalten haben, während diese Cinchone, auch die davon aus Samen von L e d g e r erzogenen Individuen, in den Pflanzungen auf den Neilgherries in Madras, wo man sie ebenfalls als beste Art für die Cultur zu erkennen glaubte und bevorzugte, so zu Spielarten geneigt ist, dass sie nicht allein fast jeden Habitus annehmen und dabei eine ungleich werthvolle Rinde erzeugen kann, in Folge dessen B r o u g h t o n (Jahresb. für 1872 S. 110) auch in der von der besten Form keine so grosse Menge von Chinin fand, wie M o e n s in der Cinchona Calisaya aus Samen von L e d g e r, sondern dass es auch schwer ist, die zweckmässigste Form davon für die Cultur herauszufinden, und wollen wir es dabei recht sehr wünschen, dass es den Vorstehern von Cinchonen-Pflanzungen überall gelingen möge, gerade die Cinchona Calisaya microcarpa bei ihrer Erzeugung und Vegetation möglichst vor Entartungen zu bewahren.

Neben den hier speciell besprochenen Regierungs-Pflanzungen auf Java ist die Cinchonen-Cultur aber auch, wie schon öfterer angedeutet, von zahlreichen Privat-Unternehmen mit regem Streben und anscheinend auch mit gutem Erfolg in die Hand genommen und durch sie, wie v. G o r k o m angibt, bereits schon über den ganzen indischen Archipel verbreitet worden, und soll ein Herr H o f l a n d bereits eine schon über 100000 Chinabäume einschliessende Pflanzung besitzen. Das Material zu dem Beginne derselben liefern die Anzuchts-Einrichtungen der Regierungspflanzungen und wird es aus denselben auch bereitwillig abgegeben, weil es darin von 7 Cinchona-Arten immer reichlich vorhanden ist. v. G o r k o m hat allein im Jahr 1872 nicht weniger als 2606 und damit seit 1869 zusammen schon 200000 Pflänzlinge verabreicht, abgesehen von Samen, der auch noch jetzt fortwährend

verlangt wird (vergl. auch „Zeitschrift d. Oesterr. Apothekervereins XI, 621).

v. Gorkom hat sich mithin dadurch ein grosses und allgemein anzuerkennendes Verdienst erworben, dass er die bei seinem Antritt als Director (Jahresb. für 1864 S. 63) schon von Junghuhn in eine sehr rühmliche Verfassung gebrachte Cinchonen-Cultur auf Java unter steter Berücksichtigung der chemischen Analysen (in letzter Zeit von Moens) mit eben so talentvoller als rastloser Thätigkeit und mit einem Aufwande von im Durchschnitt höchstens nur 400000 Holl. Gulden auf den gegenwärtigen höchst erfreulichen Standpunkt erhoben hat, auf welchem sie angeblich nicht allein als völlig und dauernd gelungen anzusehen ist, sondern auch im Jahr 1876 alle für sie angewandten Kosten gedeckt zu haben und dann alljährlich, selbst wenn der Preis der Chinarinde auch noch erheblich fallen sollte, einen bedeutenden Gewinn zu gewähren befähigt seyn soll. Schliesslich sey noch bemerkt, dass v. Gorkom die Oberleitung der Pflanzungen 1876, also nach einer 12jährigen Amtsthätigkeit, abgeben und auf Moens übertragen wird, um nach Europa zurückzukehren.

Handelssorten javanischer Chinarinden. Von den Privat-Unternehmern scheinen noch keine Chinarinden für den Export gewonnen worden zu seyn, aber aus den Regierungs-Pflanzungen ist wieder eine neue Sendung, die Ernte von 1872, angekommen und am 27. Mai 1873 in Amsterdam öffentlich versteigert worden, welche 176 Kisten mit etwa 22644 Pfund Chinarinden umfasst, unter denen sich auch schon kleine Partieen von der Cinchona Calisaya aus Boliviasamen von Schuhkraft und von Ledger befinden, und welchen auch 32 Kisten mit Chinarinden-Pulver (S. 64 dieses Berichts) angeschlossen worden sind. Da nun eine speciellere Kunde darüber für die pharmaceutische Praxis sehr wichtig ist, so hat De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1873 p. 193) eine Uebersicht davon gegeben, welche nicht allein die einzelnen Rindensorten und deren Qualitäten, sondern auch die von v. Gorkom angegebenen Quellen und Verhältnisse derselben, so wie die dafür in Amsterdam bezahlten Preise in Holländischen Gulden (1 = 17 Sgr.) und Cents (100 = 17 Sgr.) ausweist. Der Kürze wegen werde ich im Folgenden die Holländischen Gulden mit H. G. und die Cents mit C. ausdrücken. Angekommen und verkauft sind nämlich von der

1. *Cinchona Calisaya*

a. aus *Java-Samen* 72 Kisten mit zusammen 9332 Pfund Rinde (à Pf. zu 112,8 C.) insgesammt für 10306 H. G. und 14. C.

b. aus *Stecklingen* von Exemplaren aus Java-Samen 23 Kisten mit zusammen 3050 Pfund einer schönen und stärkeren Rinde älterer Bäume (à Pf. zu 186,4 C.) insgesammt für 5684 H. G. und 26 C.

c. aus *Java-Samen* 3 Kisten mit zusammen 280 Pfund einer aus unregelmässigen Stücken von a und b gemengten Rinde (à Pf. zu 116 C.) insgesammt für 324 H. G. und 80 C.

Diese 3 Rinden enthalten durchgängig viel und bis zu 5 Proc. Chinabasen, unter denen die Menge des Chinins sehr und von Spuren bis manchmal zu 3 Proc. variirt.

d) aus *Bolivia-Samen* von Schuhkraft 5 Kisten mit zusammen 692 Pfund einer circa 5 Proc. Chinabasen, aber darunter meist nur wenig Chinin enthaltenden Rinde (à Pf. zu 158,4 C.) insgesammt für 1096 H. G. und 13 C.

e) aus *Bolivia-Samen* von Ledger 4 Kisten mit zusammen 522 Pfund Rinde (à Pf. zu 4 H. G. und 56 C.) insgesammt für 2382 H. G. und 93 C. — Diese Rindensorte ist sehr werthvoll, enthält nämlich 7 Proc. und darüber Chinabasen, wovon durchschnittlich $^3/_4$ reines Chinin sind, und eignet sie sich daher vortrefflich zur Fabrikation von Chinin in Fabriken, weshalb man auch die Vermehrung der sie liefernden Cinchone in den Pflanzungen möglichst zu erstreben sucht.

2. *Cinchona Calisaya hybrida* s. *Hasskarliana*

Zwanzig Kisten mit zusammen 2716 Pfund einer sehr gut aussehenden Rinde (à Pf. zu 141,2 C.) insgesammt für 3836 H. G. und 99 C. Die Rinde enthält 4 bis 5 Proc. Chinabasen, wovon $^1/_3$ bis $^1/_4$ Chinin ist.

3. *Cinchona succirubra*

Fünf Kisten mit zusammen 724 Pfund Rinde (à Pf. 114,8 C.) insgesammt für 831 H. G. und 16 C. Die Rinde enthält mehr Chinabasen, wie alle übrigen Chinasorten, aber verhältnissmässig nur wenig Chinin, dagegen viel Cinchonin und Cinchonidin.

4. *Cinchona caloptera* (Jahresb. für 1870 S. 105)

Eine Kiste mit 112 Pfund einer schönen und starken Rinde (à Pf. zu 173 C.) für 214 H. G. und 52 C. Die Rinde enthält 4 bis 5 Proc., meist aus Cinchonin bestehender Chinabasen.

5. *Cinchona officinalis*

Acht Kisten mit 814 Pfund Rinde (à Pf. zu 201 C.) für 1636 H. G. und 13 C. Die Rinde enthält 4 Proc. Chinabasen, wovon das Chinin nicht völlig die Hälfte beträgt.

6. *Cinchona Pahudiana*

Fünfunddreissig Kisten mit zusammen 4386 Pfund Rinde (à Pfund zu 128 C.) insgesammt für 5616 H. G. und 25 C. Die Rinde enthält 1,4 Proc. Chinabasen und darunter nur wenig Chinin. — Ausserdem

1) Eine Kiste mit 200 Pfund Pulver von der Calisaya-Chinarinde (à Pfd. zu 16 C.) für 32 H. G. — Im Gehalt an Chinabasen der Pahudiana-Chinarinde gleich.

2) Neunundzwanzig Kisten mit zusammen 5038 Pfund Pulver von Rinden-Abfällen und Wurzelrinden der oben zuerst genannten Chinabäume (à Pfund zu $15^3/_5$ C.) insgesammt für 1098 H. G. und 50 C. Enthält 2 bis 5 Proc. Chinabasen. Und

3) Zwei Kisten mit zusammen 400 Pfund Pulver von der Pahudiana-Chinarinde (à Pfund zu 11 C.) insgesammt für 44 H. G. Der Gehalt an Chinabasen der der Rinde selbst gleich.

Der Verkauf dieser neuen, gegen die vorhergehende fast doppelt grösseren Sendung hat mithin einen Gesammt-Ertrag von etwas über 33000 Holl. Gulden ergeben, und sind dabei auch alle Rinden ihrem ungleichen inneren Werth ziemlich angemessen verkauft worden. Nehmen wir die Rinde von der Cinchona Calisaya von Boliviasamen aus, so haben sich von den übrigen einige einen etwas höheren und andere einen etwas niedrigeren Preis, wie bei der vorhergehenden Auction (Jahresb. für 1872 S. 102), aber im Durchschnitt einen Preis von nahe 148 Cents vindicirt. Von diesen Chinarinden dürfte man nun wohl die Rinde von der Cinchona Calisaya aus Boliviasamen allein nur zur Fabrikation von Chinin verwenden, die übrigen aber als Medicinalrinden (zu Decocten, Tincturen, Extracten etc.) zu verwerthen suchen, und dürfte man davon nach dem Vorhergehenden zu dem letzteren Endzweck in Zukunft wohl eine etwas beschränktere Anzahl, aber dafür von einer besseren Qualität zu erwarten haben. Ueber die Zulässigkeit derselben in deutschen Apotheken hat Ref. sich schon im vorigen Jahresberichte S. 107 ausgesprochen, und welchen Weg die importirten Pulver nehmen werden, dürfte leicht zu errathen seyn.

Diese neuen javanischen Chinarinden sind bereits von Jobst (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 1129) chemisch auf ihrem Werth untersucht worden. Dabei hat ergeben die Rinde der

1. *Cinchona Calisaya*

a) aus *Javasamen* 3,5 Proc. Chinabasen, darunter nur 0,61 Chinin, aber viel Chinidin, Cinchonin und amorphe Basen, dagegen weder Cinchonidin, noch Chinamin und Paricin.

b) aus *Javasamen* durch Stecklinge fortgesetzt 3,89 Proc. Chinabasen, wovon 0,78 Chinin und 0,03 Cinchonidin waren und also der grössere Theil aus Chinidin, Cinchonin und amorphen Basen bestand, während Chinamin und Paricin darin nicht bemerkt wurden.

d) aus *Boliviasamen* (Schuhkraft) 5,75 Proc. Chinabasen, wovon 2,35 Chinin und 1,56 Cinchonidin betrafen und der Rest aus Chinidin, Cinchonin und amorphen Basen bestand.

e) aus *Boliviasamen* (Ledger) 7,24 Proc. Chinabasen, worunter 5,57 Chinin vorhanden waren, und der Rest sich als Chinidin mit Spuren von Cinchonin erwies.

2. *Cinchona Calisaya hybrida* S. *Hasskarliana* 2,46 Proc. Chinabasen, bestehend aus 1,06 Chinin, 0,66 Cinchonidin und 0,74 Cinchonin und amorphe Basen.

3. *Cinchona succirubra* 5,73 Proc. Chinabasen, gemengt aus 1,12 Chinin, 0,56 Cinchonin, 3,10 Cinchonidin und 0,95 amorphen Basen, so dass Chinidin, Chinamin und Paricin fehlten.

4. *Cinchona caloptera* 2,77 Proc. Chinabasen, ein Gemisch von 0,73 Chinin, 0,1 Cinchonidin, 1,06 Cinchonin, 0,88 amorphen Basen und Spuren von Chinidin.

5. *Cinchona officinalis* 3,62 Chinabasen, enthaltend 2,21 Chinin, 0,78 Cinchonidin und 0,63 Chinidin, Cinchonin und amorphe Basen.

6. *Cinchona Pahudiana* 1,19 Proc. Chinabasen, welche aus 0,47 Chinin, 0,34 Cinchonidin und 0,38 amorphen Basen gemengt waren.

Aus dem, was Jobst dann über die Beschaffenheit und, gestützt auf diese analytischen Resultate, über den Werth der Chinarinden dieser neuen Sendung vergleichend mit seinen Angaben über die Rinden der vorhergehenden Sendung angibt, hebt Ref. Folgendes hervor:

Im Allgemeinen sind alle diese Rinden stärker und im Ansehen günstiger, wie die der vorhergehenden Sendung, und sind die für die Rinden von Cinchona Calisaya, C. Calisaya hybrida, C. officinalis und C. Pahudiana damals gegebenen Beschreibungen auch für diese neuen Rinden davon mit folgenden Nachträgen zutreffend: die Rinde der

Cinchona Pahudiana zeigt jetzt zum ersten Male starke Querrisse, und hat darin auch der Gehalt an Chinin wesentlich zu —, der an Cinchonidin abgenommen.

Cinchona officinalis ist nicht allein der echten Kron-Loxa im Ansehen ähnlicher, sondern auch reicher an Chinin und ärmer an Cinchonidin geworden.

Cinchona Calisaya hybrida hat dieselbe Verbesserung in ihrem Gehalt an Chinabasen erfahren.

Cinchona succirubra, welche damals nicht characterisirt werden konnte, besteht dieses Mal aus theils einfach theils doppelt eingerollten Röhren von etwa 20 Centm. Länge und 1 bis 1½ Centm. Durchmesser, während die Rinde selbst 2 bis 4 M. M. dick ist. Die Röhren sind aussen fahl graubraun, mit Querrissen, Längsfurchen und spärlichem Flechtenbesatz versehen, auf dem Bruch eben, im Innern röthlich, und schmecken sehr adstringirend und bitter. Die Rinde ist reich an Cinchonidin und vermehrt sich der Gehalt an denselben fortwährend auf Kosten des Chinins.

Cinchona caloptera erscheint bei dieser Sendung zum ersten Male. Sie besteht aus 18 bis 20 Centm. langen, 1 bis 1½ Centm. im Durchmesser haltenden Röhren, welche aussen mit Flechten und Korkwarzen versehen sind, spärlich Längsfurchen, dagegen reichlicher Querrisse zeigen, aussen grünlich grau und innen gelb aussehen, auf den Bruch eben erscheinen, und mehr bitter als adstringirend schmecken. Die Rinde besitzt weder im Ausseren noch in ihrem Gehalt empfehlenswerthe Eigenschaften, und steht ihr zur Zeit noch kein passender Wirkungskreis anzuweisen. Ausserdem soll diese Cinchona in den Pflanzungen auch nicht gut gedeihen.

Schliesslich ist Jobst der Ansicht, dass die beiden von der Cinchona Calisaya sub d. und e. angeführten Varietäten zu grossen Hoffnungen für die Fabrikation von Chinin berechtigen und dass sich denselben hierin auch die Cinchona officinalis anschliesse, während die beiden von der Cinchona Calisaya sub a und b erwähnten Varietäten, sowie die Cinchona Calisaya hybrida und C. Pahudiana bereits höchst werthvolle Medicinal-Chinarinden geliefert hätten und auch für die Folge zu liefern versprächen. Seine Ansicht von der Cinchona succirubra ist oben schon ange-

führt worden und ein Weiteres wird in den gleich folgenden Artikel über „Britisch-Indien" vorkommen (vergl. auch „Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins XI, 622")

De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland VI, 323) bekam aus der Rinde der Cinchona Calisaya aus Samen von Ledger ein Basen-Gemisch, welches um 170° nach Links rotirte, während der davon in Aether lösliche Theil eine Rotation von selbst 190° nach Links auswies, und er folgert daraus, dass die Rinde einen besonders grossen Gehalt an Chinin besitzen müsse, der sie vorzugsweise zur Fabrikation des Chinins geeignet mache, und dass sich dadurch seine einfache optische Prüfung der Chinarinden aufs Neue sicher bewährt zeige, weil die chemische Bestimmung damit völlig übereinstimme.

In den jüngsten, S. 62 dieses Berichts nachgewiesenen und durch Hasskarl mitgetheilten, Nachrichten zeigt v. Gorkom an, dass bei der von Mai bis September 1873 ausgeführten Erndte von den 1864 bis 1868 in die permanenten Pflanzungen eingeführten Chinabäumen 42000 Pfund trockner Chinarinden gewonnen und in 332 Kisten verpackt worden seyen, welche zum Theil schon nach Europa abgesandt worden wären und der Rest so nachfolgen sollte, dass der gesammte Ertrag im November (1873) in Amsterdam zur Verauctionirung auftreten werde. (Ref. ist von der Ankunft daselbst zu der Zeit, wo er diese Zeilen schrieb — 2. Januar 1874 — noch nichts bekannt geworden). Unter dieser gegen die vorhergehende mithin fast doppelt grösseren Sendung sollen sich auch 2944 Pfund (das vorhergehende Mal nur 522 Pfund) von der so ausgezeichneten Rinde der Cinchona Calisaya Ledgeriana befinden. Von allen verschiedenen Rinden dieser neuen Sendung hat Moens sehr genaue Bestimmungen ihres Gehalts an Chinabasen gemacht, welche v. Gorkom für durchaus zuverlässig erklärt. und welche in Amsterdam vor der Auction publicirt werden sollen, damit die Käufer ihre Gebote danach ermässigen können.

Endlich so hatte v. Gorkom in seinen letzten Berichten über das Jahr 1872 angekündigt, dass er die Wiener Weltausstellung (1873) mit ganzen Chinabäumen und sämmtlichen Productem derselben aus den Gouvernements-Pflanzungen beschicken werde. Dieser Ankündigung ist er auch nachgekommen und hat seine Sendung nach dem Berichte von Schroff (Lit. S. 6 sub Nro. 56) einen sehr interessanten und hervorragenden Platz auf genannter Weltausstellung eingenommen, gegen über den Chinarinden-Proben, welche aus Englisch-Indien zur Ausstellung dahin gesandt worden waren. — Ueber die Pflanzungen in

2. *British-Indien* sind im Vorhergehenden schon mehrere Verhältnisse besprochen worden, woraus fast hervorzugehen scheint, dass, wenn die hier an mehreren Plätzen eingeführten Pflanzungen, ungeachtet ihrer späteren Errichtung, auch eine bereits weit grössere Anzahl von Chinabäumen beherrbergen, dieselben darin im Allgemeinen doch nicht so unentartet vegetiren und constant eben so werthvolle Rinden entwickeln, wie auf Java. Es liegen

jedoch noch keine hinreichende einander sich controlirende Analysen, namentlich auch der schon von dorther in den europäischen Handel gebrachten Chinarinden vor, um darüber ein sicheres Urtheil fällen zu können. Den in den vorhergehenden Jahresberichten immer mitgetheilten Analysen hat jetzt De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1873 p 257 — 278) die Resultate angeschlossen, welche er bei den Analysen von 16 verschiedenen Proben der Rinde von der *Cinchona officinalis* in ihren Varietäten aus den Pflanzungen bei Ootacamund auf den a. *Neilgherries* in der Präsidentschaft Madras erhalten hat. Diese Rindenproben waren von dem Director dieser Pflanzungen Mc. Ivor der Cinchona officinalis an verschiedenen Standorten, im ungleichen Alter etc. etc. entnommen und De Vry für die Prüfungen eingesandt worden, welche derselbe dann auch ganz nach seinem in den Jahresberichten für 1871 S. 90 und für 1872 S. 123 speciell dargestellten und weiter unten wiederum nach neuen Erfahrungen verbessert referirten Verfahren optisch und analytisch ausgeführt hat. Eine vollständige Mittheilung aller einzelnen Angaben darüber überschreitet die Grenzen dieses Berichts, und wird daher hier eine kurze Vorführung der Rinden und analytischen Resultate genügen.

Nr. 1 war die Rinde der *Cinchona officinalis var. angustifolia.* (Die „Lancifolia Nr. 2" von Brougthon) aus der Dodabetta-Pflanzung.

Nr. 2 war dieselbe Rinde, aber von Broughtons „Lancifolia Nr. 3" in der Dodabetta-Pflanzung.

Nr. 3 war die Rinde eines schön aufgewachsenen Sämlings von der Cinchona officinalis.

Nr. 4 war die Rinde einer mit der in Nr. 3 übereinkommenden Varietät der Cinchona officinalis mit behaarten Blättern.

Nr. 5 war eine 18 Monate lang unter Moosbedeckung regenerirte Rinde von der Cinchona officinalis.

Nr. 6 war eine nur 15 Monate lang unter Moosbedeckung regenerirte Rinde der Cinchona officinalis.

Nr. 7 war eine 28 Monate lang unter Moosbedeckung regenerirte Rinde von der Cinchona officinalis.

Nr. 8 war die Rinde in nur gänsekieldicken Röhren von Zweigen der Cinchona officinalis.

Nr. 9 war dieselbe Rinde, aber in noch dünneren Röhren.

Nr. 10 war eine mit Moos bedeckt gewesene Rinde vom Stamm der Cinchona officinalis.

Nr. 11 war dieselbe, aber nicht mit Moos bedeckt gewesene Stammrinde.

Nr. 12 war die Rinde von der Cinchona officinalis in der Dodabetta Pflanzung.

Nr. 13 war dieselbe Rinde, aber eines an einem bedeckten Platz gewachsenen Baumes.

Nr. 14 war die Rinde eines an einem offenen Platz in der Neddivuttum-Pflanzung gewachsenen Baumes.

Nr. 15 war die Rinde eines mit Dünger versorgt gewesenen Baumes in der Dodabetta-Pflanzung. Und

Nr. 16 war dieselbe Rinde, aber von einem nicht mit Dünger behandelten Baum.

Die procentischen Resultate der optischen und chemischen Prüfung ergibt nun die folgende tabellarische Uebersicht:

	Summa der Basen:	Ablenkungsgrade ders. nach Links:	In Aether lösl. Theile davon:	Ablenkungsgrade ders. nach Links:	Chinin:	Schwefelsaures Chinin:	Chinovasäure:
1	10,130	195	9,320	198,6	8,000	10,199	0,920
2	11,960	?	10,340	219.8	9,100	11,600	0,761
3	6,050	150	3,870	132,2	2,286	2.914	0,188
4	10,670	144,5	4,808	175,4	3,707	4,725	0,250
5	4,630	130	3,728	193,6	2,470	3,136	1,050
6	8,140	106,2	6,742	137	4,530	5,775	?
7	10,000	90,4	5,406	148,5	2,917	3,718	1,612
8	3,115	116,2	2,617	184,5	1,760	2,243	0,400
9	0,948	108,2	0,743	192,3	?	?	0,227
10	7.285	154,8	6.121	154.8	4,781	6,095	0.822
11	4,785	166,4	4,160	187,8	2,600	3,314	0,400
12	8,920	0	3,780	119,8	2,345	2,989	0,170
13	8,424	172,5	6,557	193,2	5,340	6,807	0,684
14	5,726	103,7	3,194	178.5	1,410	1,797	0,620
15	11,660	188,4	7,940	209	6,950	8,860	0,950
16	8,366	99	6,300	185,4	3,750	4,780	0,758.

Hieraus folgt nun deutlich, dass die Rinde der Cinchona officinalis in ihren durch die Cultur entstandenen Varietäten zwar einen ausserordentlich hohen, aber auch eben so häufig einen verhältnissmässig geringen und überhaupt gar sehr variirenden Gehalt an Chinabasen, insbesondere an Chinin (an diesem von 1,41 bis 9,1 Proc.) besitzen kann, und macht daher De Vry auf die selbstverständlich weit aus einander gehenden Resultate aufmerksam, welche 2 Chemiker erhalten würden, wenn man alle diese 16 Rindensorten genau durcheinander mischen (wie es doch wohl für den Handel geschieht. Ref.) und jeder derselben eine Probe für die Analyse entnehmen wollte, ohne dabei die ungleiche Beschaffenheit derselben zu berücksichtigen, um sich damit wegen der von Moens (S. 66 dieses Berichts) ganz unwissenschaftlich verdächtig gemachten Richtigkeit seiner Resultate von den javanischen Chinarinden gegenüber denen von Jobst zu vertheidigen, zumal er ja gerade in seinem Analysirungs-Verfahren bei grösseren Mengen von Chinarinden des Handels, wenn man deren wirklichen Werth erfahren wolle, entschieden die Forderung stelle und verfolge, dass man möglichst viele verschieden erscheinende Stücke daraus entnehme, dieselben gemeinschaftlich zerstosse und erst von dem wohl gemengten Pulver die Probe für die Analyse verwende. Schliesslich macht De Vry darauf aufmerksam, dass die gemengten Basen aus allen diesen Rindenproben (mit Ausnahme der von Nr. 13, welche keine Rotation zeigte) eine starke von 90,4 bis 195 steigende und dadurch einen entsprechend vorwaltenden Gehalt an Chinin anzeigende Molecular-Rotation ausgewiesen hätten, so dass er,, wenn er ein Chininfabrikant wäre, so lange

keine China mit nach Rechts rotirenden Basen (als Gemisch) kaufen würde, als ihm billige Rinden mit nach Links ablenkenden Basen zu Gebote ständen. Mit den im vorigen Jahresberichte S. 102 mitgetheilten Resultaten von Proben der Cortex Cinchonae Calisayae glaubt er daher sein Urtheil, dass die Cinchonen-Industrie auf Java noch ungenügend sey und der in British-Indien nachstehe, in Bezug auf die für die Fabrikation von Chinin geeigneten Rinden auch jetzt noch aufrecht erhalten zu können, während er den Werth der auf Java erzielten Chinarinden zum pharmaceutischen Gebrauch damit keineswegs in Abrede stellen wolle. (Vergl. S. 72 d. B.)

An die vorhin (S. 73) schon mitgetheilten Ansichten über den Werth der Rinde von der

Cinchona succirubra schliesst Jobst noch die Bemerkung, dass gegenwärtig auch aus Südamerika mehr und mehr Chinin-arme und dafür Cinchonidin-reiche Chinarinden zugeführt würden, und dass daher der in British-Indien im grössten Maasstabe betriebene Anbau dieser Cinchone als ein wenig glückliches Unternehmen erscheine. — Ueber die

Zukunft der ostindischen Chinarinden lesen wir in der „Leipz. Apotheker-Zeitung vom 4. Dec. 1873" ferner: „Bei der letzten Londoner Droguen-Auction concentrirte sich das Interesse der Käufer auf die jüngste Zufuhr von 151 Kisten *ostindischer Chinarinden*, als erstere grössere Abtheilung von den Regierungspflanzungen in Ootacamund (Neilgherries), bestehend aus ziemlich kräftiger *China rubra* (von Cinchona succirubra), die grössere Hälfte aber aus ungewöhnlich hochgrädiger, an Chinabasen reicher *China Lora*, welche unter lebhafter Competition 2 2/3 bis 3 4/5 Fl. pro Zollpfund erzielte. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass diesen Rinden, nachdem einmal die richtige Auswahl der ergiebigsten Sorten getroffen ist und die Cultur der Bäume auch ferner sorgfältig in bester Weise gefördert wird, eine grosse Zukunft bevorsteht. Die verschiedenen Privatanlagen in der gleichen Localität und sonst an der Madras Küste, so wie auf Ceylon, sollten sich denn endlich auch, durch diesen glänzenden Erfolg inspirirt, zu grösserer Anstrengung in gleicher Richtung bestimmen lassen. Bis jetzt betrugen die Anlagen der Regierung etwa 60000 Livres; welche Zeit es beanspruchen wird, ehe die alljährliche Einsammlung dieser werthvollen Rinden zu einem so beträchtlichen Ertrag heranwächst, dass wir nicht mehr einzig oder doch nur zum kleineren Theil von dem südamerikanischen Product abhängig sind, lässt sich schwer ermessen; sehr erkleckliche Resultate erscheinen schon in nicht ferner Zukunft entspringen zu wollen; jedenfalls ist dem wohl ausgedachten und wissenschaftlich durchgeführten Unternehmen practisch und commerciell schon ein lohnender Erfolg gesichert."

Aus einer Mittheilung im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 232" erfahren wir endlich, dass die Pflanzung auf den Neilgherries 1870 schon 2595176 Chinabäume auf allen Stufen

der Entwickelung aufzuweisen hatte, dass davon 1143844 Exemplare bereits in den offenen Grund verpflanzt worden waren, und dass die letztern bis 1873 einen Zuwachs von 12330 Bäumen erhalten hatten, so dass deren Summe gegenwärtig auf 1156174 gestiegen ist, und betreffen davon

579,938 die Cinchona succirubra,
508,878 die Cinchona officinalis,
33,850 die Cinchona Calisaya,
28,759 die Cinchona micrantha,
4.749 andere Cinchona-Species,
1,156,174.

Diese Pflanzung hat also noch nicht den Umfang und Werth, wie die Pflanzung auf Java. Inzwischen ist dabei nicht zu vergessen, dass in Englisch-Indien noch mehrere andere zum Theil schon sehr umfangreiche Cinchonen-Plantagen existiren (bei *Rungbee*, auf *Ceylon* etc.) und dass auch, wie auf Java, fortwährend Samen und Pflänzlinge an Privat-Unternehmer abgegeben werden.

Nach einer Mittheilung im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 6" hat die Cinchonen-Industrie in den Thälern von Rungbee in British-Sikkim (Jahresb. für 1873 S. 113) bei

b. *Darjeeling* in Bengalen den Umfang der Pflanzungen auf Java nicht allein bereits schon erreicht, sondern auch Aussicht, immer weiter ausgedehnt zu werden. Es sind hier 2 Pflanzungen im Betriebe, die eine vom *Gouvernement* und die andere von einer *Pomong* genannten Compagnie. Die Pflanzungen erheben sich bis zu einer Seehöhe von 4000 Fuss, entwickeln aber an niederen Plätzen bis zu 1000 Fuss weit gesundere Bäume. Die *Cinchona officinalis*, welche auf den Neilgherries so gut gedeiht, scheint hier fehlzuschlagen, während die *Cinchona Calisaya* sich an den niederen Abhängen sehr gut entwickelt, und die *Cinchona succirubra* an den niederen Localitäten über alle Erwartung prosperirt. Im Jahr 1867, wo das Gouvernement bereits eine 1500 Acres (Morgen) umfassende Pflanzung von der Cinchona succirubra besass, errichtete die Pomong Compagnie von derselben Cinchone auf einem Raum von 1000 Acres eine Pflanzung und 1872 erzielte sie daraus schon 36000 Pfund trockener Rinde, welche in London mit 1½ Sh. (= 15 Gr.) pro Pfund verkauft worden sind, und 1873 hofft sie 50000 Pfund von derselben Rinde zu ernten. Man hat hier dieselbe Erfahrung wie auf Java gemacht, nämlich dass 5 Jahr alte Bäumchen, wenn man sie zur Gewinnung der Rinde angemessen abhaut, wieder mehrere Schösslinge treiben, wovon einer im Verlauf von 4 Jahren dieselbe Stärke ererreicht, wie der alte Stamm. Die Bewirthschaftung der Pomong-Pflanzung kostet alljährlich 1800 Pf. St., welche dieselbe 1873 bereits decken wird.

Die Gouvernements-Pflanzung beherbergt bereits 3 Mill. Chinabäume, wovon 2 Mill. dauernd verpflanzt worden sind. Die stärksten Exemplare haben eine Höhe von 36 Fuss und 17 Zoll

im Umfange, eine grosse Anzahl aber nur 22 bis 30 Fuss Höhe. Die Pflanzung wird alljährlich um 200 Acres erweitert, und die Bäume werden nur selten krank. Eine Rindenprobe ist in London mit 2 Sh. (= 20 Gr.) bezahlt, etwa 50000 Pfund trockener Rinde sind im gegenwärtigen Jahr gewonnen und liegen zum Verkauf und zur Bereitung von Chinin bereit, und in den 3 folgenden Jahren hofft man alljährlich 200000 Pfund einer Chinarinde zu erzielen, worin 6000 Pfund Chinin und 6000 Pfund andere Chinabasen enthalten sind. Die Anlage hat dem Gouvernement 50000 Pf. St. gekostet, während die weiteren Betriebskosten jetzt alljährlich nur 5000 Pf. St. betragen, ohne um einem Gewinn daraus um so weniger besorgt seyn zu brauchen, als man hofft, die gegenwärtige Anzahl von 400 Arbeitern (Nepalesen) entlassen und die Pflege der Pflanzungen der Natur übergeben zu können, so dass bloss die Kosten für die Einsammlung etc. der Rinden übrig bleiben würden.

An die im vorigen Jahresberichte Seite 114 mitgetheilten Angaben von Howard über die Rinden der Chinabäume in den Pflanzungen auf

3. *Jamaika* in Westindien habe ich jetzt die Resultate anzureihen, welche De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland für 1873 p. 33—42) bei einer genauen Prüfung dieser Rinden auf ihren Gehalt an Chinabasen erhalten hat. Zu dieser Prüfung war er von der „Offices of the Crown Agents for the Colonies" in London ersucht und mit authentischen Rindenproben versorgt worden, nämlich mit der von Cinchona Pahudiana, C. officinalis, C. succirubra, C. succirubra aus Cold Spring, C. Calisaya und C. micrantha. Die Untersuchung wurde von ihm nach seinem im vorigen Jahresberichte S. 122—128 ganz speciell beschriebenen optischen und chemischen Verfahren ausgeführt und zwar mit folgenden Resultaten:

Die Rinde von der *Cinchona Pahudiana* lieferte 3,735 Procent Chinabasen, welche um 74°,7 nach Links rotirten, und wovon sich 2,156 Antheile in Aether lösten, die ein Rotationsvermögen von 52° nach Links zeigten, und 1,570 Antheile in Aether unlöslich waren, deren Rotation nicht ermittelt wurde. Bei der weiteren chemischen Zergliederung stiess De Vry auf 2 neue Chinabasen, wovon die *eine* von der aus dem in Aether löslichen Antheil erhaltenen amorphen Base eingeschlossen, krystallisirbar und links rotirend war, und die *andere* sich dem gewonnenen Cinchonin beigemengt zeigte, nach Links rotirte, nicht in Aether aber leicht in Alkohol löslich war. Beiden neuen Basen hat De Vry noch keine Namen gegeben, wozu auch die wenigen angeführten Verhältnisse noch nicht berechtigen, zumal sie dazu erst noch eine genaue Vergleichung mit dem weiter unten nach Hesse aufgeführten Paricin und Chinamin bestehen müssen. Die Resultate der genauen chemischen Prüfung der Rinde sind nun folgende in Procenten:

Reines Chinin	0,956
Amorphe Chinabase incl. der neuen krystallisirbaren Base	1,200
Cinchonidin	0,698
Cinchonin incl. der neuen Chinabase	0,971
Chinovasäure	0,142

Die Rinde von der *Cinchona officinalis* ergab 0,832 Procent Chinabasen, deren gemeinschaftliche Rotation 179,4 nach Links betrug, deren Quantät aber zu gering war, um durch Aether in 2 Gruppen getheilt werden zu können. De Vry bestimmte daher nur durch Verwandlung in Herapatith den Gehalt an Chinin, und überzeugte sich daneben, dass keine amorphe Chinabase darin vorhanden war. Das Resultat der Analyse ist übrigens:

Reines Chinin	0,456 Proc.
Andere Chinabasen	0,376 „
Chinovasäure	0,337 „

Diese Rinde erscheint daher nicht so werthvoll, wie die von derselben Cinchone in Ootacamund.

Die Rinde von der *Cinchona succirubra* aus der „Cold Spring" genannten Localität ergab dagegen sogar 10,837 Proc. Chinabasen, deren Rotationsvermögen = Null war, und welche daher das erste bestimmte Beispiel darbieten, dass verschiedene Chinabasen natürlich in einem solchen relativen Verhältnisse erzeugt werden können, um ihr ungleiches Rotationsvermögen gegen einander ganz aufzuheben (Jahresb. für 1872 S. 123).

Der von jenen 10,837 Procent Chinabasen in Aether lösliche Antheil betrug 3,728 und rotirte um 123° nach Links, während der darin unlösliche Antheil = 7,109 um 51°,1 nach Rechts rotirte. Die Resultate der genaueren Analyse beider Antheile sind nach Procenten für die Rinde:

Reines Chinin	1,941
Amorphe Chinabase	1,787
Cinchonidin in einer neuen Modification	1,514
Cinchonin mit Spur einer neuen Chinabase	5,595
Chinovasäure	0,257

Die *amorphe Chinabase*, welche sich neben dem Chinin mit in Aether aufgelöst hatte, besass eine Rotation von 96°,7 nach Links, und da die von De Vry bisher bei seinen zahlreichen Analysen erhaltenen Proben einer amorphen Base stets schwach nach Rechts rotirten, so folgert er daraus, dass dieselbe aus verschiedenen Chinarinden nicht immer identisch sey, und hält er es ausserdem wohl für möglich, dass sie bei der Bildung des Chinins eine Rolle spiele, weil man sie vorzugsweise in jungen Chinarinden antreffe (vergl. weiter unten „Chinabasen, Erzeugung").

Das aus dieser Rinde erhaltene *Cinchonidin* gab mit 2 Atomen Weinsäure ein saures Salz, welches in einer anderen Form krystallisirte, wie das vom gewöhnlichen Cinchonidin, und betrachtet De Vry dasselbe daher als eine Modification vom letzteren.

Das reichlich vorhandene *Cinchonin* enthielt eine äusserst geringe Menge einer Base, welche mit Jodwasserstoff ein schwerlösliches Salz bildete, worin sie mit dem Chinidin übereinstimmt, sich aber in anderen Beziehungen davon verschieden zeigte. Die zu geringe Menge verhinderte eine genauere Erforschung.

Die Rinde von der *Cinchona succirubra* aus einer anderen Localität auf Jamaika gab nur 5,835 Procent Chinabasen, deren Rotation = 67° nach Links gefunden wurde, und wovon sich 2,280 in Aether lösten, die eine Rotation von 6°,3 nach Rechts hatten, während der in Aether unlösliche Antheil = 3,555 eine Rotation von 88°,3 nach Links zeigte. Die specielle chemische Analyse ergab davon:

Reines Chinin	0,450	Proc.
Neue krystallisirbare und amorphe Base	1,830	„
Cinchonidin in einer neuen Modification	1,327	„
Neue krystallisirbare Base } Cinchonin }	2,228	„
Chinovasäure	0,400	„

Die *neue krystallisirbare Base* betrug bei Weitem mehr, als die damit zusammen bestimmte amorphe, und war in Aether und in Alkohol sehr leicht löslich, sie ist aber noch nicht weiter characterisirt worden.

Das *Cinchonidin* in einer neuen Modification verhielt sich dem aus der vorhergehenden Rinde völlig gleich.

Die *neue krystallisirbare Base,* welche mit dem wahren Chinin zusammen bestimmt wurde, betrug weit mehr, als das letztere; sie war krystallisirbar, löste sich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether, und rotirte nach Links.

Die Rinde von der *Cinchona Calisaya* lieferte nur 2,75 Procent Chinabasen, welche um 91° nach Links rotirten und von denen Aether 1,68 auflöste und 1,07 zurückliess. Der aufgelöste Antheil rotirte um 128°,2 nach Links. Die genaue chemische Analyse ergab:

Reines Chinin	1,253	Proc.
Amorphe Chinabase	0,427	„
Cinchonidin in einer neuen Modification	1,175	„
Neue krystallisirbare Base } Cinchonin }	0,895	„
Chinovasäure	0,460	„

Die *amorphe Chinabase* besass kein Rotationsvermögen. Die *neue krystallisirbare* und mit dem Cinchonin zusammen gewogene *Base* war nicht in Aether, aber in Alkohol leicht löslich, rotirte nach Links und scheint mit der von der Cinchona succirubra identisch zu seyn.

Die Rinde von der *Cinchona micrantha* ergab 3,402 Procent Chinabasen, welche um 28°,3 nach Links rotirten, und wovon Aether 2,202 um 25°,7 nach Links rotirender Basen auflöste und 1,200 zurückliess. Bei der chemischen Analyse wurden aus beiden Antheilen erhalten:

Chinin	. . . .	0,159 Proc.
Amorphe Chinabase	. . . .	1,105 „
Braunen harzigen Stoff	. . . .	0,931 „
Neue krystallisirbare Chinabase Cinchonin Chinidin in deutlichen Spuren	. . .	1,200 „

Die Existenz des aufgeführten *Chinins* blieb jedoch höchst zweifelhaft. *Cinchonidin* konnte nicht darin gefunden werden. Die mit dem Cinchonin zusammen gewonnene neue *krystallisirbare Base* betrug den grössten Theil des in Aether unlöslichen Antheils und zeigte sich mit der in den vorhergehenden Rinden übereinstimmend.

Welchen Werth diese jamaikanischen Chinarinden gegenwärtig besitzen, ist nach vorstehenden Analysen leicht aufzufassen. Uebrigens ist die Pflanzung auf Jamaika erst 1866 in Angriff genommen worden, und müssen zukünftige Untersuchungen ausweisen, wie sich der Gehalt an Chinabasen in den Rinden der darin angebauten Chinabäume in der Folge verändert und verbessert.

Inzwischen treten unter den Resultaten dieser Analysen wenigstens 2 und vielleicht 3 Chinabasen auf, welche De Vry als neu bezeichnet, und von denen zukünftige genaue Versuche lehren müssen, ob sie wirklich neue Chinabasen oder nur isomerische Modificationen von Chinin und Cinchonin sind, oder ob sie die S. 96—98 dieses Berichts von Hesse als Chinamin und Paricin beschriebenen Basen betreffen.

Uebrigens hat De Vry diese Arbeit nachher auch in dem „Pharmac. Journ. and Transact. IV, 121“ abdrucken lassen und dabei mehrere, aber nur in Decimalstellen etwas abweichende Zahlenwerthe angegeben; welche davon nun die richtigsten sind, vermag Ref. nicht zu entscheiden.

Dagegen scheinen die Mittheilungen von Reade (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 903) über die vor etwa 5 Jahren begonnene Cinchonen-Pflanzung auf

4. *St. Helena* die ungünstigen Nachrichten zu bestätigen, welche schon im vorigen Jahresberichte S. 115 darüber referirt wurden. Reade verwandte einige freie Tage bei seiner Anwesenheit auf dieser Insel, um genaue Kenntniss von dem Zustand der Pflanzung zu erlangen. Der Gründer dieser Pflanzung, Chalmers, hatte einige Wochen vorher die Insel verlassen, und Jeder, mit dem Reade in Jamestown über die Pflanzung sprach, betrachtete dieselbe als ein misslungenes Unternehmen. Die Ursache davon scheint sowohl in ungeeigneten Localitäten und climatischen Verhältnissen, als auch in ungenügender Pflege (Bearbeitung und Reinhaltung des Bodens) zu liegen. Von 1000 Stück ursprünglich aus dem Anzuchtshause verpflanzten Bäumchen waren zu Reade's Zeit nur noch 300 Exemplare vorhanden, wovon die grössten eine Höhe von 8 Fuss erreicht hatten. Am besten gedeiht die *Cinchona succirubra* und soll dieselbe anfangs 19 Zoll lange und 15 Zoll breite Blätter entwickeln, bis sie später krank

wird und abstirbt. Weniger gut gedeiht die *Cinchona Condaminea* und am schlechsten die *Cinchona Calisaya.* Das höchste basaltische Gebirge ist der Pic de Diana und auf diesem ist die Pflanzung angelegt; die höchste Spitze desselben ist aber nicht völlig 3000 über den Seespiegel erhaben, welche Höhe bekanntlich den Cinchonen nicht sehr entspricht. Ueberhaupt will es scheinen, dass man die Pflanzung vernachlässige und endlich ganz aufgeben dürfte.

B. *Bestandtheile der Chinarinden.* In erster Linie kommen hier natürlich in Betracht die sogenannten

α) *Chinabasen.*. Zunächst habe ich wegen derselben einige Versuchs-Resultate und daran geknüpfte Ansichten über die

a. *Erzeugung* und den *Sitz* dieser Basen in den Chinabäumen von J. E. Howard (Pharmac. Journ. and Tranact. 3. S. III, 541) vorzutragen. Dass dieselben ihren Sitz nicht, wie Wigand (Jahresb. für 1862 S. 49) umständlich zu beweisen versuchte, in den Bastzellen haben und auch nicht in denselben erzeugt werden, sondern dass sie in den parenchymatischen Zellen der Rinden eingespeichert vorkommen, hatte Howard bereits schon früher (Jahresb. für 1863 S. 28 und für 1865 S. 44) wiederholt demonstirt, und wurde solches dann auch von Karsten, De Vry, Flückiger und Müller (Jahresb. für 1872 S. 122) als vollkommen richtig befunden. Es handelte sich dabei aber noch um eine sichere Nachweisung des Organs der Chinabäume, in welchem sie erzeugt werden, und um die Ermittelung der Materialien, aus denen sie ihren Ursprung nehmen. Anfänglich glaubte Howard, gleichwie auch Karsten (Jahresb. für 1863 S. 29), annehmen zu dürfen, dass in den Zellen, worin wir sie abgelagert finden, auch ihre Bildung vor sich gehe und zwar, wie De Vry schon vorher vermuthungsweise ausgesprochen hatte, durch eine wechselseitige Reaction von Ammoniak und Chinovasäure oder Chinagerbsäure auf einander, wodurch gleichzeitig wenigstens Chinin, Cinchonin und Chinaroth hervorgebracht würden. Er erklärte demnach die Chinovasäure oder Chinagerbsäure für die Muttersubstanz zu den genannten Producten, hat sich aber niemals darüber bestimmt ausgesprochen, ob wir die erstere oder letztere Säure oder ob beide zugleich als eine solche betrachten sollen, wiewohl es nach neueren Angaben scheinen will, wie wenn er sich bereits für die Chinovasäure als alleinige Muttersubstanz entschieden hätte. Diese Chinovasäure dürften wir uns hier aber wohl nur in Gestalt von Chinovin (Jahresb. für 1859 S. 39) vorzustellen haben, welchen Körper schon De Vry (Jahresb. für 1864 S. 75) in allen Theilen der Chinabäume nachgewiesen hat. Als dann auch Howard (Jahresb. 1863 S. 28 und für 1864 S. 71) dieses Chinovin sowohl in dem Kernholz der Stämme reichlich, als auch in den Blättern der Cinchona succirubra bis zu 4,2 Procent (welche Menge jedoch De Vry — l. c. S. 67 — für viel zu hoch erklärte) gefunden hatte und er in den Blättern daneben auch geringere

Mengen von Chinin, Cinchonin und Cinchonidin erkannt zu haben glaubte, fand er die Annahme wahrscheinlicher, dass die auf der Reaction zwischen Ammoniak und Chinovin beruhende Erzeugung der Chinabasen schon in den Blättern beginne und sich dann nicht allein darin, sondern auch unterwegs bei der gleichzeitigen Hinabführung der fertigen Basen und einer entsprechenden Menge von Chinovin, zu den für die Aufnahme bestimmten parenchymtischen Zellen und in diesen selbst auch mit dem Chinovin aus dem Kernholze immer weiter fortsetze; er erklärte diese Annahme aber selbst nur erst für eine mögliche, factisch noch keineswegs genügend erwiesene. Eine briefliche Mittheilung von Broughton aus Indien, zufolge welcher derselbe aus 20 Pfund Cinchonenblätter einige wenige Grane von Chinin, Cinchonin und Cinchonidin im krystallisirten Zustande erhalten haben wollte, und die im Jahresberichte für 1871 S. 75 mitgetheilte Angabe von seinem Neffen, D. Howard, welcher in den Blättern eine kleine Menge von Chinicin erkannt zu haben glaubte, schienen seiner Annahme allerdings wohl günstig zu seyn, aber er hielt beide Resultate doch noch nicht für zuverlässig genug, um seine Annahme damit weiter zu constatiren. Nun aber war es ihm kürzlich gelungen, ein Quantum von 20 Pfund Cinchonenblätter aus Englisch-Indien zu erhalten und er dadurch in den Stand gesetzt, seine Ansicht selbst gründlich zu prüfen und als unrichtig zu erkennen, indem er sich überzeugte, dass ein Gehalt an Chinabasen in den Blättern nicht angenommen werden kann, dieselben mithin auch, entgegen seiner eigenen und Broughtons früheren Vermuthung, als ein Mittel gegen Fieber ganz werthlos sind, wie solches auch schon indische Aerzte bei Anwendung derselben erkannt hatten. Bei der Analyse bekam er nämlich aus den Blättern Harten's Purpurophyllin (S. 18 d. B.), Chinovasäure, Wachs, Harz und allerdings auch Cinchonidin, dieses letztere aber in einer so minutiösen Menge, dass er es kleinen, den Blättern beigemengt erkannten Rindenstückchen ganz junger Zweige zuschreibt, daher er die angenommene Erzeugung von Chinabasen in den Blättern ganz fallen lässt und zu seiner früheren Ansicht über die Bildung der Chinabasen in den parenchymatischen Zellen der Rinde wieder zurückkehrt, nun aber mit der weiter sich erstreckenden Annahme, dass durch die Wechselwirkung zwischen Chinovasäure (Chinovin?) und Ammoniak in den genannten Zellen urbegründlich nur das im vorigen Jahresberichte S. 115 characterisirte Chinicin erzeugt werde, und dass sich dieses dann bei der fortschreitenden Vegetation allmälig bis zum vollendeten Chinin verwandele, jedoch nicht, wie wir wegen der gleichen elementaren Zusammensetzung hätten wohl erwarten sollen, durch einfache isomerische Umformung auf eigene Kosen, sondern durch eine wirklich chemische Reaction zwischen dem Chinicin und den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser (Assimilirung und Wiederausscheidung), mithin ohne dass dieses Wasser dabei die Rolle von Hydratwasser spiele. Diese Erweiterung in seiner Annahme gründet Howard insbesondere auf die

ihm von Broughton und M'Ivor mitgetheilten genauen Beobachtungen über die Regeneration der Rinde unter Moosbedeckung (Jahresb. für 1867 S. 82), bei denen es sich herausstellte, dass die ursprüngliche Rinde, wenn man sie sorgfältig und ohne alle Verletzung des Cambiums von geeigneten Stellen der Stämme abnimmt, unter dem Moose schon in Zeit von 3 Tagen einen bestimmten Anfang gemacht hat, sich dicker, lockerer und an reineren Chinabasen reicher zu regeneriren, nicht vom Rande der Wunde ausgehend, sondern mit einer Exsudation vergleichbar von der ganzen Oberfläche des Cambiums (weshalb der Rinde die Chinabasen auch nicht aus den Blättern zugeführt werden können), und dass nach Broughton schon die erstsn Schichten der neuen Rinde eine dem Chinin ähnliche, aber unkrystallisirbare Base enthalten, welche Howard nun als Chinicin betrachten zu dürfen glaubt. Derselbe glaubt ferner annehmen zu können, dass an der Regeneration der Rinde die ganze Pflanze theilnehme, an der Erzeugung des Chinicins speciell aber die Chinovasäure (Chinovin) des Stammholzes sich betheilige, und dass in Folge der Verwundung ganz analog, wie bei der Erzeugung der Galläpfel nach dem Stich von Insekten, ein secundäres, weit schlafferes und mit Stoffen abweichend erfülltes Zellgewebe entwickelt werde, wie die regenerirten Rinden ein solches auswiesen.

Nach Ansicht des Ref. dürfte hiernach die Bildungsstätte der Chinabasen in den Chinabäumen wohl als ziemlich sicher festgestellt zu betrachten sein, nicht aber so auch die chemische Erklärung ihrer Erzeugung; namentlich ist die aufgestellte Verwandlung des Chinicins in Chinin noch sehr unklar, indem der von Broughton beobachtete basische Körper noch kein fertiges Chinicin sein zu können scheint, und hat dabei auch die constante Erzeugung von Cinchonin oder einer isomerischen Form desselben noch keine Berücksichtigung gefunden. Möglich wäre es ja nun wohl, dass zu allererst nur ein basischer Körper entwickelt werde, der fähig sein könnte, sich bei der fortschreitenden Vegetation durch irgend eine chemische Reaction mit Wasser etc. nicht allein in Chinin, sondern auch in Cinchonin oder in die isomerischen Formen derselben, und selbst in noch anders zusammengesetzte Basen radical zu verwandeln, wie sich denn auch Hesse in seiner nachher zu referirenden grossen Arbeit über die Chinabasen dahin ausspricht, dass die so ungleichen relativen und summarischen Mengen der bekannten Chinabasen in den Chinarinden nicht bloss von den dieselben liefernden Arten der Gattung Cinchona, sondern wesentlich auch von verschiedenen cosmischen und terrestrischen Einflüssen auf dieselben abhängig wären, selbst so, dass einmal auch gar keine Chinabase darin erzeugt würde (Jahresb. für 1871 S. 72), oder dass die wirklich erzeugten Chinabasen nicht immer gerade nur Chinin und Cinchonin zu sein brauchten, sondern auch, wenigstens theilweise, durch ihre elementare Zusammensetung bestimmt verschieden davon ausfallen könnten, wofür z. B. das von ihm entdeckte Chinamin (s. weiter unten) ein Beispiel gewähre.

Da Hesse dieses Chinamin in der Rinde von der in Indien cultivirten Cinchona succirubra, an welcher Cinchona auch Broughton und M' Jvor vorzugsweise ihre Beobachtungen gemacht haben, zu kleinen Antheilen gefunden hat, so will es fast scheinen, wie wenn dasselbe den von Broughton bemerkten primitiven basischen Körper betreffe (vergl. das nachher folgende „Aricin").

Bekanntlich sind *Chinin* = $C^{40}H^{18}N^{2}O^{4}$ und *Cinchonin* = $C^{40}H^{18}N^{2}O^{2}$ in ihrer elementaren Zusammensetzung nur durch 2 Atome Sauerstoff von einander verschieden, und hat man in Folge dessen schon öfter die Vermuthung ausgesprochen, das zu allererst nur entweder Chinin oder Cinchonin erzeugt und dann bei der fortschreitenden Vegetation mehr oder weniger das erstere durch Reduction in das letztere oder dieses letztere durch Oxydation in das erstere verwandelt würde, wegen Mangel an sicheren Nachweisungen bisher aber keinen grossen Werth darauf gelegt. Ferner waren wir seither gewohnt, Chinin und Cinchonin als primitiv erzeugte Haupt-Repräsentanten der Chinabasen zu betrachten und Chinidin und Chinicin dem ersteren und Cinchonidin und Cinchonicin dem letzeren als isomerische Formen unterzuordnen, weil man diese aus jenen ohne Veränderung der Zusammensetzung *künstlich* hervorzubringen lernte, wobei uns die letzten Ermittelungen von Howard (Jahresb. für 1872 S. 115—119) selbst zu der Annahme berechtigten, dass dabei das Chinin zuerst in Chinidin und darauf in Chinicin, so wie das Cinchonin zuerst in Cinchonidin und darauf in Cinchonicin übergehe. Wir hätten hier somit 2 Körperreihen vor uns, nämlich die *Chininreihe* (Chinin, Chinidin, Chinicin) und die *Cinchoninreihe* (Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonicin), deren jede 3 Glieder mit schön und correspondirend gewählten Namen umfasst, die durch ihre gleiche elementare Zusammensetzung, in der ersten nach der Chininformel und in der zweiten nach der Cinchoninformel, eine entschiedene chemische Zusammengehörigkeit ausweisen, und worin Chinin und Cinchonin als Anfangs-, Chinicin und Cinchonicin aber als End- und Chinidin und Cinchonidin als Zwischenglieder placirt werden müssten. Eine umgekehrte isomerische Zurückführung des Chinicins bis zum vollendeten Chinin und des Cinchonicins zum vollendeten Cinchonin ist dagegen bis jetzt auf *künstlichem* Wege eben so wenig gelungen, wie eine einfache Oxydation des Cinchonins zu Chinin oder einfache Reduction des Chinins zum Cinchonin. Strecker (Jahresb. f. 1862 S. 158) hat zwar einmal aus den Cinchonin auf indirectem Wege eine Base erzielt, welche wohl die Zusammensetzung des Chinins zu haben schien, die sich aber in den Eigenschaften von dem natürlichen Chinin so wesentlich verschieden zeigte, dass sie nur als eine *künstliche isomerische* Form davon angesehen werden konnte. Wiewohl nun die offenbar mit einem grossen Gewinn für die Praxis verbundene Erzeugung des vollendeten Chinins aus seinen eigenen isomerischen Formen, sowie aus Cinchonin und aus dessen isomerischen Modificationen auf künstlichem Wege noch nicht hat gelingen wollen, so will es doch bereits scheinen, wie wenn sich die Genesis von fertigen

Chinin und Cinchonin in den Rinden lebender Chinabäume umgekehrt auf die Weise vollziehe, dass zu allererst Chinicin und Cinchonicin als Anfangsglieder entstehen, dass diese sich dann bei der weiter fortschreitenden Vegetation der Bäume in Chinidin und Cinchonidin als Zwischenglieder und diese sich wiederum in vollendetes Chinin und Cinchonin als Endglieder isomerisch umformen, nicht bloss, weil die im Vorhergehenden mitgetheilten Annahmen von Howard darauf hindeuten, und weil bei den fast unzähligen Analysen der Chinarinden neben Chinin und Cinchonin auch die isomerischen Formen derselben in sehr wechselnden Verhältnissen gefunden worden sind, sondern es ist insbesondere die bei den zahlreichen Analysen der Rinden von südamerikanischen *alten* und von den in Indien cultivirten *jungen* Chinabäumen gefundene auffallend grosse relative Gewichts-Differenz zwischen jenen beiden Chinabasen und den isomerischen Formen derselben, welche nothwendig auf die Idee einer solchen umgekehrten natürlichen Erzeugung führen muss. Während nämlich die Rinden von *alten* Chinabäumen in Südamerika im Allgemeinen einen sehr vorwaltenden Gehalt an wahrem Chinin und Cinchonin besitzen, haben die Rinden der jungen Chinabäume in den Plantagen auf Java etc. einen so vorwaltenden Gehalt an den isomerischen Formen jener beiden Chinabasen ausgewiesen, dass man wohl die Frage aufzustellen berechtigt seyn dürfte: ist diese Differenz bloss durch ungleiche cosmische und terrestrische Einflüsse bedingt, oder ist sie vielmehr davon abhängig, dass die Rinden der Chinabäume überhaupt zu allererst die isomerischen Formen erzeugen, um diese dann bei der weiteren Vegetation allmälig isomerisch in vollendetes Chinin und Cinchonin zu verwandeln? Die Erforschung dieser Frage ist jedoch weder leicht noch sogleich zu erreichen, weil sie insbesondere eine genaue vergleichende chemische Untersuchung der Rinde von ganz *jungen* in der eigentlichen Chinazone (Südamerika) natürlich aufgewachsenen und von in den Plantagen auf Java etc. *alt* gewordenen Chinabäumen voraussetzt, wie sie meines Wissens bis jetzt weder mit jenen noch mit diesen vorgenommen worden ist, mit den letzteren begreifflich auch noch gar nicht ausgeführt werden konnte, weil die Plantagen ja erst vor verhältnissmässig wenigen Jahren angelegt worden sind. Sollte es sich übrigens dabei einmal herausstellen, dass ein wünschenswerther Gehalt an wahrem Chinin und Cinchonin nur von einem gewissen höheren Alter der Bäume abhängig ist, so könnte ein solches Resultat nur zu bedauern seyn. indem die Rentabilität der Plantagen dadurch bedingt seyn soll (Jahresb. für 1867 S. 78), dass man die Bäumchen so dicht neben einander pflanzt, um für das Aufwachsen zu grossen Bäumen keinen Platz zu finden, und dass man daher die Rinden davon schon in einen Alter von 4 bis 8 Jahren einsammeln kann. Wir werden dabei aber auch noch weiter fragen: sind Chinicin und Cinchonicin die allerersten basischen Producte der Chinabäume? entstehen dieselben unabhängig von einander, oder erzeugt sich vorher noch ein anderer basischer

Körper, aus dessen Verwandlung sie zugleich auftreten? wie geht die Verwandlung bis zum vollendeten Chinin und Cinchonin vor sich? kann man die Chinabäume durch eine gewisse Bewirthschaftung nicht zwingen, dass sie die Erzeugung der beiden letzteren Basen und besonders des vollendeten Chinins schon in jüngern Jahren vollziehen? Alle diese Fragen können natürlich nur durch zahlreiche und mühsame Versuche zur Beantwortung gebracht werden.

Die Erforschung der hier zuletzt aufgestellten Frage ist bereits auch schon von Broughton (Pharm. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 521) in Angriff genommen worden, und zwar durch eine zweckmässig erachtete Düngung der Chinabäumchen in den Pflanzungen bei Ootacamund in Ostindien theils mit schwefelsaurem Ammoniak, theils mit gutem peruvianischen Guano, theils mit diesen beiden Düngstoffen zugleich und theils mit Viehstallmist, allerdings mit verschiedenen, im Allgemeinen aber doch sehr interessanten und günstigen Erfolgen.

Zu diesen Versuchen wählte er gesunde und etwa 3 Jahre alte Bäumchen von der Cinchona succirubra und der Cinchona officinalis, von denen er eine hinreichende Gruppe *mit* und eine andere Gruppe *ohne* jene Düngstoffe unter übrigens gleichen Verhältnissen vegetiren liess, um darauf durch eine vergleichende Analyse ihrer Rinden den Einfluss der Düngstoffe auf die Erzeugung von Chinabasen zu erfahren. Bei allen diesen Versuchen war merkwürdiger Weise in den gedüngten Bäumchen keine auffallende Steigerung des Wachsthums zu bemerken, während die Düngstoffe in denselben eine zum Theil sehr wesentliche Veränderung in der Erzeugung von Chinabasen begründet hatten, wie die folgende Specialisirung der einzelnen Versuche ausweist.

Den ersten vergleichenden Versuch unternahm Broughton schon 1867 mit *Stallmist* bei der

Cinchona officinalis und als er dann im Februar 1872, mithin nach 4 bis 5 Jahren, die Rinden davon analysirte, bekam er daraus von *ungedüngten* (a) und *gedüngten* (b) Bäumchen:

	(a)	(b)	
Chinabasen in Summa . .	4,68	7,49	Proc.
Reines Chinin	2,40	7,15	„
Cinchonidin und Cinchonin	2,28	0,34	„

Ein Blick auf diese Zahlen weist sogleich den wohl unerwartet hohen Werth aus, welchen die Rinde dieser Cinchone durch den Einfluss des Stalldüngers bekommen hatte, indem nicht allein die Summe der Chinabasen darin um 2,81 Proc. gestiegen, sondern auch die Erzeugung der weniger wirksamen Basen (Cinchonidin und Cinchonin) fast auf Null reducirt worden war, und daher der Gehalt an wahrem Chinin die ausserordentliche Höhe von 7,15 Proc. (folglich 4,75 Proc. mehr, als in der Rinde der ungedüngten Cinchone) erreichen konnte. — Weniger verbessernd auf die Art und Quantität der Chinabasen wirkte eine etwa 3jährige

Vegetation dieser Cinchone in einem mit *Guano* gedüngten Boden, indem dann die Rinden von damit *nichtgedüngten* (a) und von damit *gedüngten* (b) Bäumchen lieferten:

	(a)	(b)	
Chinabasen in Summa . .	3,98	6,51	Proc.
Reines Chinin	2,40	4,41	„
Cinchonidin und Cinchonin	1,58	2,10	„

Die Summe der Chinabasen hatte sich also durch den Einfluss des Guanos allerdings wohl um 2,53 Proc. gehoben, aber diese Zunahme betrifft nicht allein Chinin, sondern erheblich auch zugleich die weniger wirksamen Basen, wiewohl der Gehalt an wahrem Chinin darum doch als ein sehr ansehnlicher erscheint. — Noch weniger vortheilhaft erwies sich eine Düngung mit *schwefelsaurem Ammoniak* allein, indem die Rinde der damit *nichtgedüngten* (a) und der damit *gedüngten* (b) Bäumchen ergaben:

	(a)	(b)	
Chinabasen in Summa . .	4,54	5,76	Proc.
Reines Chinin	2,54	3,11	„
Cinchonidin und Cinchonin	2,00	2,65	„

woraus wohl eine nicht unbedeutende Zunahme der Chinabasen folgt, die aber ebenfalls gleichzeitig Chinin und die weniger wirksamen Basen involvirt. — Die

Cinchona succirubra hat Broughton nicht mit Stallmist gedüngt, sondern nur mit Guano allein und zugleich mit schwefelsaurem Ammoniak, wodurch in ihrer Rinde allerdings eine nicht unerheblich vermehrte Erzeugung von Chinabasen hervorgerufen wurde, die aber vorzugsweise die weniger wirksamen Basen betraf und bei Guano allein selbst mit einem erheblichen Ausfall an Chinin verlief. Broughton bekam nämlich aus der Rinde von in *nichtgedüngtem* (a) und in bloss mit Guano *gedüngtem* (b) Boden gewachsenen Bäumchen:

	(a)	(b)	
Chinabasen in Summa . .	4,76	5,29	Proc.
Reines Chinin	1,04	0,91	„
Cinchonidin und Cinchonin	3,74	4,38	„

und aus der in *nichtgedüngtem* (a) und in mit Guano und *schwefelsaurem Ammoniak* zugleich gedüngtem (b) Boden gewachsenen Bäumchen:

	(a)	(b)	
Chinabasen in Summa . .	4,89	7,25	Proc.
Reines Chinin	1,78	2,45	„
Cinchonidin und Cinchonin	3,11	4,80	„

Wiewohl nun aus allen diesen Versuchen schon genügend hervorgeht, dass die künstlichen Düngmittel (Guano und schwefelsaures Ammoniak) auf die Erzeugung von Chinabasen in den Chinabäumen einen bedeutenden Einfluss ausüben, so werden sie darin doch offenbar vom Stalldünger bei Weitem übertroffen, nicht bloss in Rücksicht auf Quantität, sondern wegen der ausserordentlich gesteigerten Entwickelung von wahrem Chinin und wegen der dagegen fast ganz unterdrückten Bildung von den weniger wirksamen Chinabasen. Möglich wäre es nun wohl, dass sich die ver-

schiedenen Cinchonaarten dabei ungleich verhalten, was sich bei den weiteren Versuchen dieser Art ergeben wird, welche Broughton zu unternehmen ankündigt, und zu welchen er Stalldünger herbeizuschaffen sich bestreben und nur dann jene künstlichen Düngstoffe verwenden will, wenn der Stalldünger nicht hinreichend zu haben seyn werde, wiewohl ihm die Kosten der künstlichen Düngstoffe durch die damit erzielten Erfolge nicht gedeckt erscheinen, so dass diese vielleicht nur eine wissenschaftliche Bedeutung haben würden.

An die Erfahrung, dass die Chinabäume durch die genannten Düngstoffe und selbst durch den Stallmist keinen bemerkbaren Aufschwung in ihrem Wachsthum erfahren, in Folge derselben aber mehr Chinabasen erzeugen, knüpft Broughton endlich die Vermuthung, dass die Erzeugung der Chinabasen mit den eigentlichen Lebensprocessen der Chinabäume in keinem Zusammenhang zu stehen scheinen (wonach die Basen also nur Secretionsstoffe seyn würden). — Diese höchst interessante Abhandlung von Broughton ist auch im „N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIX, S. 227" mitgetheilt worden, aber mit so wesentlichen Unrichtigkeiten, dass Ref. hier solches aus dem Grunde bemerken zu müssen glaubt, weil sie mit denselben aus der genannten Zeitschrift in mehrere andere Zeitschriften übergegangen sind. So hat Broughton mit 1 Pfund schwefelsaurem Ammoniak und 1 Pfund Guano nicht *einen* Baum gedüngt, sondern einen Complex von 50 der betreffenden Chinabäume. Broughton hat ferner bei allen seinen Analysen *kein Chinidin* angegeben und was in jener Mittheilung wiederholt als Chinidin aufgeführt wird, muss in Cinchonidin umgeändert werden. Endlich so hat Broughton durch alle genannten Düngstoffe, selbst durch den Stallmist, *keinen* erheblichen Aufschwung in dem *Wachsthum* der Chinabäume gefunden, während nach jener Mittheilung derselbe dadurch ausserordentlich gefördert werden soll. — Ueber die

b. *Vertheilung* (Sitz) *der Chinabasen in den Chinarinden* hat ferner Carles (Journ. de Ph. et de Ch. 4. Ser. XVII, 22) eine chemische Untersuchung in der Art, wie Howard beschränkter bei Rinden von der Cinchona lancifolia und succirubra, ausgeführt, dass er die verschiedenen Schichtungen mehrerer Chinarinden mit möglichster Sorgfalt mechanisch von einander separirte, dieselben dann auf ihren Gehalt an Chinabasen nach seinem im Jahresberichte für 1871 S. 84 mitgetheilten Verfahren prüfte, und die Resultate mit denen der ganzen Rinde verglich. Da ihm die von Müller (Jahresb. f. 1872 S. 122) angewandte Theilungsweise der China Calisaya in Rinde und Bast keine genaue Separirung zu gewähren schien, so suchte er die Rindenstücke je nach ihrer Beschaffenheit mit einem Messer oder einer Feile sorgfältig in wenigstens 2 und, wo es möglich war, in 3 Schichtungen zu zerlegen, um jede derselben dann für sich zu analysiren. Er bekam nun nach Procenten aus der

		Chinin.	Cinchonin.
1. China calisaya (dicker)	ganzen Rinde	2,04	0,64
	Cortical-Parenchym	2,34	0,52
	Bastschicht	1,32	0,48
2. China calisaya (dünner)	ganzen Rinde	1,77	0,48
	Cortical-Parenchym	2,07	0,44
	Bastschicht	1,44	0,36
3. China Huanuco	ganzen Rinde	Spuren	5,14
	Cortical-Parenchym	Spuren	4,70
	Bastschicht	0	4,57
4. China Loxa	ganzen Rinde	Spuren	0,22
	Cortical-Parenchym	Spuren	0,14
	Bastschicht	0	Spuren.

	Ganze Rinde.	Cort.-Par.	Mittelrinde.	Bastschicht.
5. China colombra:				
Chinin	0,81	2,46	1,11	0,66
Cinchonin	0,36	0,55	0,48	0,32
6. China granatensis:				
Chinin	0,201	0,39	Spur	0
Cinchonin	1,120	0,76	0,84	0,8
7. China rubra: Chinin, Cinchonin, Chinidin	2,025	2,16	1,12	1,48
8. China succimbra: (rothe China)				
Chinin	1,060	1,96	1,20	0,64
Cinchonin	3,476	1,70	1,11	1,00

Das Cinchonin der China Huanuco enthielt eine unbestimmte Menge von Cinchonidin, und die China granatensis besass einen starken und sehr fasrigen Bast.

Hieraus folgert Carles, dass das Chinin in allen Theilen der Rinde, aber reichlicher in den äusseren als in den inneren Schichten derselben vorkommt und zwar ziemlich regelmässig sich vermindernd von aussen nach innen, während der Sitz des Cinchonins nicht so klar daraus zu ersehen ist, indem einige Resultate ausweisen, dass es sich in dem Cortical-Parenchym, und andere, dass es sich in dem Bast anhäuft.

Hieran schliesst sich eine sehr ausgezeichnete und 64 Seiten umfassende Arbeit von Hesse (Annalen der Chemie u. Pharmac. CLXVI, 217—279), worin er, gestützt auf die Resultate seiner früheren und wiederum erfolgreich weiter verfolgten Studien, die

c. *Existenz* und *Eigenschaften* der meisten und wichtigsten bisher aufgestellten Chinabasen einem gründlichen chemischen Verhör unterworfen hat, und dabei nicht allein mehrere Reductionen begründet, sondern auch unsere Kenntnisse von den übrig gebliebenen Basen mehrfach erweitert und berichtigt. — Die Existenz von

1. *Chinin* und *Cinchonin* konnte natürlich nicht mehr in Frage kommen, nachdem dieselben bekanntlich über ein halbes Jahrhundert unaufhörlich massenhaft dargestellt und von allen Seiten her sowohl chemisch als auch medicinisch gründlich erforscht und dabei schon lange als die Haupt-Repräsentanten der

Chinabasen constatirt worden waren. Inzwischen hat Hesse doch noch in den Eigenschaften derselben einige Unrichtigkeiten erkannt und beseitigt, worüber ich jedoch, da sie officinelle Präparate betreffen, erst weiter unten in der Pharmacie beim „Chininum" und „Cinchoninum" referiren werde. Was Hesse über die isomerischen Formen dieser beiden Chinabasen und über andere aufgestellte Chinabasen ermittelt und beurtheilend vorgetragen hat, dürfte dagegen hier am zweckmässigsten Platz finden, und zwar unter Anwendung der Namen, welche ich für die betreffenden Körper im Jahresberichte für 1871 S. 76 zum consequenten Gebrauch in diesen Jahresberichten motivirend gewählt habe.

Vom *Chinin* sind nun 2 isomerische Formen, nämlich *Chinidin* und *Chinicin* aufgestellt und characterisirt worden, welche beide nach derselben Formel, wie das wahre Chinin = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt sind, und deren Existenz auch Hesse anerkennt:

a. *Chinidin*. Die Synonymen sind dieser Chininform in dem citirten Jahresberichte angeschlossen worden, und hätten wir nun nach Hesse's Erörterungen denselben auch noch „*Reinstes Chinoidin*" von v. Heyningen, „*Krystallisirtes Chinoidin*" von Strecker und das *βChinidin* von Kerner (Jahresb. f. 1862 S. 161—162 und f. 1872 S. 374) hinzuzufügen, dafür aber nun Henry & Delondre's *Chinidin* und Gruner's *Carthagin* als Synonyme dem Cinchonidin von Pasteur (s. weiter unten) zuzulegen. Hesse glaubt jedoch bei dem von ihm dafür gewählten Namen „*Conchinin*" beharren zu sollen, weil der Name Chinidin auch anderen Chinabasen gegeben sey und daher, wie bisher so häufig, leicht Missverständnisse und Verwechselungen veranlasse, weil ferner nach Howard zwischen dem Chinidin (Conchinin) und Cinchonin in so fern ein wahrer Zusammenhang stattzufinden scheine, als z. B. die Cinchona micrantha in ihrer Rinde in Peru Cinchonin, dagegen in Indien reichlich Chinidin (Conchinin) erzeuge, und weil er den Namen „Chinidin" einer anderen noch problematischen und weiter unten sub Nr. 6 erwähnten Base reserviren zu müssen glaubt. Ref. hat sich schon in dem vorhin zuerst citirten Jahresberichte darüber ausgesprochen, und kann auch jetzt noch nicht die Ansicht fallen lassen, dass der neue Name die Unsicherheiten eher vermehre als vermindere, weil er eine eigenthümliche, in der Zusammensetzung von Chinin und Cinchonin verschiedene Chinabase andeutet, wie sie das neu getaufte Conchinin nicht ist, weil ferner die betreffende Base, wenn sie auch aus Cinchonin entstände, worauf Howard's Aeusserung hindeutet, doch immer nur ein isomerisches Glied in der S. 86 dieses Berichts erörterten Chininreihe bleibt, und weil gegen die Zweckmässigkeit des Namens „Chinidin" doch wohl nichts eingewandt werden kann.

Ueber das *Vorkommen* dieses Chinidins ist bisher sehr häufig und in fast allen vorhergehenden Jahresberichten die Rede gewesen. In namhafter Menge fand es Hesse in den Rinden von der Cinchona pitayensis (Jahresb. f. 1864 S. 78; f. 1868 S. 76; f. 1870 S. 112 und f. 1872 S. 52), in erheblicher Menge auch in den Rin-

den der Cinchona amygdalifolia und C. ovata, und in mehreren sogenannten ostindischen Calisayarinden.

Für die *Bereitung* des Chinidins wendet Hesse auch jetzt noch das nach ihm im Jahresberichte für 1868 S. 292 angegebene Verfahren an, erklärt aber auch die Methode von De Vry (Jahresb. f. 1871 S. 300 und f. 1872 S. 126) für sehr einfach.

Von den *Eigenschaften* des Chinidins hat Hesse dieses Mal das Rotationsvermögen desselben nach Rechts einer gründlichen Untersuchung unterworfen und dabei gefunden, dass nicht allein die von Pasteur (Jahresb. f. 1871 S. 72) in alkoholischer Lösung dafür ermittelte Zahl =250,75 wenigstens um 10 zu niedrig ist, sondern dass dasselbe auch in saurer Lösung sich entweder nahe gleich oder stärker und, je nach der Art und Quantität der Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) sehr verschieden erweist. Hesse fand nämlich das Rotationsvermögen des Chinidins

a) in alkoholischer Lösung . . . . 260°,16—261°,14
b) in Lösung des neutralen schwefelsauren Salzes 261°,18
c) in „ „ sauren „ „ 323°,06—324°,54
d) in Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol 270°,03
e) in Lösung desselben in verdünnter Salzsäure 312°,47
f) in Lösung desselben in concentrirter Salzsäure 257°,52

Daraus folgt also, dass das Rotationsvermögen des Chinidins durch die Verbindung mit Schwefelsäure bis zum neutralen Salze nur wenig, dagegen bis zum sauren Salz sehr bedeutend, aber durch mehr Schwefelsäure (nach nicht speciell vorgelegten Versuchen) nicht erheblich noch weiter zunimmt, dass ferner dasselbe durch die Verbindung mit Salzsäure zum neutralen Salz schon um etwa 10° und durch mehr Salzsäure noch bedeutend stärker, aber durch eine gewisse noch grössere Menge von Salzsäure auffallend wieder niedriger wird.

b. *Chinicin.* Ueber diese Chininform hat Hesse zugleich mit dem entsprechenden Cinchonicin nur einiges Geschichtliches vorgeführt und theoretisch beurtheilt, worüber ich weiter unten im Artikel „Amorphe Chinabasen" referiren werde.

Vom *Cinchonin* sind ebenfalls bereits 2 isomerische Formen, *Cinchonidin* und *Cinchonicin*, nachgewiesen worden, welche beide nach der Formel des wahren Cinchonins $=C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}$ zusammengesetzt sind und deren Existenz auch von Hesse anerkannt wird:

a. *Cinchonidin.* Als Repräsentanten dieser Modification stellt Hesse die von Pasteur (Jahresb. f. 1853 S. 112) constatirte und Cinchonidin genannte Chinabase auf, um den früher (Jahresb. f. 1865 S. 152 und f. 1868 S. 296—298) dafür gebrauchten unpassenden Namen „Chinidin" nun gegen Cinchonidin zu vertauschen (in dem letzten Jahresb. S. 297 Zeile 6 von unten ist das unrichtig gedruckte Wort „Chinodin" in Cinchonidin zu verändern), und um mit diesem Cinchonidin, wie solches bereits zum Theil auch schon von anderen Seiten und von ihm selbst geschehen war, in nun factisch motivirender und theoretisch beurtheilender Weise zu identificiren 1) das *Chinidin* von Winckler, Leers, Ro-

sengarten, Henry & Delondre etc.; 2) das mit Cinchonin um C^4H^8 homolog seyn sollende *Cinchonidin* von Wittstein; 3) das *Paltochin* von Howard; 4) das *Pseudochinin* von Mengarduque; 5) das *Carthagin* von Gruner, und 6) die von Kerner (Jahresb. f. 1862 S. 162) aufgestellte und mit α bezeichnete Modification von Pasteur's Cinchonidin.

Dass die von Winckler, Leers und Rosengarten „Chinidin" genannten Basen nur wahres Cinchonidin waren, hatten Herapath 1858 und Hesse schon 1865 thatsächlich erwiesen. In jüngster Zeit fand Hesse nun Gelegenheit, die Chinarinde, worin Henry & Delondre ihr Chinidin, Wittstein sein Cinchonidin als eine besondere Chinabase und Howard sein Paltochin gefunden zu haben angeben, nämlich die *China rubra granatensis* (Quinquina à Quinidine *Planchon*, China pseudoregia *Wittstein* und China rubra *Mutis*), in authentischen Proben, theils vom Ref. und theils von Ammon & Geit in Nürnberg durch Flückiger und Ref. zu bekommen und diese einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen, bei welcher er daraus erzielte und sicher chemisch nachwies

Pasteur's Cinchonidin . . .	1,35	bis	1,72	Proc.
Wahres Cinchonin	0,49	„	0,56	„
Amorphe Basen (Cinchonicin) .	0,25	„	0,25	„

aber keine Spur von Pasteur's Chinidin, wodurch es nun mithin als völlig constatirt erscheint, dass die von den genannten Autoren erhaltenen und beschriebenen Basen sämmtlich nur das wahre Cinchonidin von Pasteur seyn können, entweder allein oder mit mehr oder weniger Cinchonin gemengt. Ausserdem hatte Hesse von Wittstein selbst eine Probe von seinem Cinchonidin erhalten, worin er nur Cinchonin und wahres Cinchonidin in dem Verhältniss von etwa 1:2 fand, während sich dasselbe in der genannten China nahe =1:3 zeigte. Ein ähnliches Resultat hatte auch schon De Vry (Jahresb. f. 1857 S. 44) erhalten, und dürften daher nun wohl auch die späteren wiederum bestätigenden Angaben von Crawford und Herapath (Jahresb. f. 1858 S. 56 u. 57), sowie von Howard und Weddell (Jahresb. f. 1870 S. 114), welcher erstere die Wittstein'sche Base auch einmal für eine besondere Modification von Pasteur's Cinchonidin erklärt hatte und daher *Paltochin* nannte, durch Hesse nun als völlig widerlegt zu betrachten seyn. Als ein Gemenge von Cinchonin und Cinchonidin erkannte Hesse ferner das *Carthagin* von Gruner, und ist er dabei der Ansicht, dass das *Pseudochinin* von Mengarduque nach den Angaben desselben darüber auch nur ein solches Gemenge gewesen seyn werde. Aus der genannten China rubra granatensis hatten Delondre & Bouchardat (Jahresb. f. 1855 S. 31) zwar 1,2 bis 1,4 Proc. schwefelsaures Chinin und 0,6 bis 0,7 Proc. schwefelsaures Cinchonin erhalten, aber Hesse glaubt entschieden annehmen zu dürfen, dass das schwefelsaure Chinin nur schwefelsaures Cinchonidin gewesen sey, zumal den beiden Autoren das wahre Cinchonidin noch nicht bekannt war. Die von Kerner auf-

gestellten und mit α- und β-Cinchonidin bezeichneten Basen glaubt Hesse vielleicht nicht weiter mehr verfolgen zu brauchen, weil sie derselbe selbst fallen gelassen zu haben scheine, wenigstens in späteren Mittheilungen nicht wieder erwähnt habe.

Hierdurch hätten wir also eine lange ersehnte gründliche Reduction vieler gleich oder wie meist ungleich benannter Körper, welche entweder ganz oder doch wenigstens im Wesentlichen nur eine Chinabase sind, nämlich das Cinchonidin von Pasteur, was daher, wie bisher, allein nur zu verstehen ist, wenn fortan in diesem Jahresberichte einfach „Cinchonidin" gedruckt steht. — Dass aber das „Chinidin" von Henry & Delondre (Journ. de Pharm. 1833 S. 623) nur Cinchonidin seyn soll und dass diese beiden Chemiker nicht als die Entdecker des wahren Chinidins (Hesse's Conchinin) angesehen werden sollen, damit kann sich Ref. jedoch nicht einverstanden erklären. Dieselben fanden diese Base in der China regia, erkannten die Verschiedenheiten vom Chinin und bestimmten sie später (Journ. de Pharm. 1834 S. 157) allerdings für ein nur 1 Atom Wasser enthaltendes *krystallisirendes* Hydrat vom Chinin, aber alles, was dieselben und nachher Andere davon angegeben haben, stimmt so vollkommen mit der durch Pasteur erst ganz festgestellten isomerischen Form vom Chinin, welche wir seit demselben *Chinidin* (Conchinin) nennen, so überein, dass man schwerlich eine andere Ansicht gewinnen kann, als die, dass Henry & Delondre die wahren Entdecker des dem Chinin als Modification angehörigen Chinidins sind, und dass es nicht das als Modification dem Cinchonin angehörige Cinchonidin gewesen seyn kann, schon wegen der bereits damals ermittelten elementaren Zusammensetzung.

Das Cinchonidin lenkt die Ebene des polarisirten Lichts gleichwie das Chinin nach Links ab, und zwar in alkoholischer Lösung nach Pasteur (Jahresb. f. 1871 S. 92) um 141°,61 und nach Scheibler um 113°. Hesse hat dieses Vermögen sehr genau nicht allein in freier Form, sondern auch in Verbindung mit Schwefelsäure und mit Salzsäure studirt, und er fand es

a) in alkoholischer Lösung . . . . = 112°,49
b) „ „ „ mit $1\dot{H}\ddot{S}$. = 178°,47
c) „ wässriger „ mit $2\dot{H}\ddot{S}$. = 153°,8
d) „ „ „ mit $6\dot{H}\ddot{S}$. = 150°,15
e) „ alkoholischer „ mit 1HCl . = 162°
f) „ Lösung mit verdünnter Salzsäure = 141°
g) „ „ „ mehr Salzsäure . . = 169°,29.

Scheibler hat also richtiger beobachtet wie Pasteur, und im Uebrigen ist aus der Tabelle leicht zu ersehen, wie das Ablenkungsvermögen durch die Verbindung mit Säuren grösser wird, aber je nach Art und Quantität der Säure nicht um gleich viel.

Unter den *Salzen* des Cinchonidins ist das neutrale *salzsaure* besonders characteristisch, und hat Hesse dasselbe daher noch etwas specieller beschrieben, wie bei seiner früheren Untersuchung

(Jahresb. f. 1865 S. 153) der Cinchonidinsalze. Es krystallisirt nämlich in monoklinen Doppelpyramiden, wie keine andere Chinabase als salzsaures Salz. Verdunstet man die Lösung langsam in gelinder Temperatur, so schiesst das salzsaure Cinchonidin in strahligen Prismen an, welche der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}+HCl+2HO$ entsprechen; lässt man aber eine in der Wärme übersättigte Lösung erkalten, so krystallisirt das Salz in langen, asbestartigen und seideglänzenden Prismen, welche nach der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}+HCl+4HO$ zusammengesetzt sind, sich aber, wenn man sie in der Mutterlauge liegen lässt, allmälig in jene compactere strahlige Prismen mit nur 2HO verwandeln, und welche folglich nicht, wie Hesse vermuthete, wasserfrei sind.

Das *schwefelsaure Cinchonidin* schiesst aus einer Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in zarten weissen Prismen an, welche nach der Formel $2C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}+2\dot{H}\dddot{S}+4HO$, mithin dem aus Alkohol krystallisirten schwefelsauren Chinin völlig entsprechend zusammengesetzt sind.

b. *Cinchonicin.* Was Hesse über diese Cinchoninform zugleich mit dem entsprechenden Chinicin geschichtlich und theoretisch beurtheilend angibt, wird weiter unten im Artikel „Amorphe Chinabasen" referirt werden.

2. *Paricin.* Mit dieser, schon 1845 von Winckler (Jahresb. f. 1846 S. 43 und f. 1852 S. 53) entdeckten, später aber von ihm selbst (Jahresb. f. 1865 S. 47) und besonders von Flückiger mit dem Bebeerin als identisch betrachteten Base hat Hesse die schon im Jahresberichte für 1870 S. 143 erwähnte Nachforschung fortgesetzt und ist es ihm dabei nun auch gelungen, die Existenz derselben als einer eigenthümlichen Chinabase dadurch zu constatiren, dass er sie nicht selten in den Rinden der in Ostindien cultivirten Cinchona succirubra neben anderen Chinabasen auffand und chemisch studirte, für eine Elementar-Analyse aber noch keine hinreichende Menge erhalten konnte.

Die *Darstellung* dieser Base ist sehr einfach und beruht auf der schon von Winckler gefundenen Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes; man bereitet daher aus der zuletzt genannten China rubra in gewöhnlich üblicher Weise das Gemisch der Chinabasen darin, löst dasselbe in verdünnter Schwefelsäure genau bis zu neutralen Salzen und versetzt die Flüssigkeit mit mässig concentrirter Salpetersäure, worauf sich das salpetersaure Paricin in gelblichen Flocken daraus abscheidet. Man darf aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure das Chinin und Cinchonin nicht erst vorher durch Seignettesalz ausscheiden wollen, weil sich das in Salzlösungen schwer lösliche weinsaure Paricin sonst ganz mit ausscheiden könnte, zumal wenn man das Seignettesalz im Ueberschuss zugesetzt haben würde. Das flockig abgeschiedene salpetersaure Paricin backt allmälig harzig zusammen und, nachdem man dann die Flüssigkeit davon abgegossen hat, wird es noch mit etwas Salpetersäure durchgeknetet, die Masse darauf mit Alkohol

übergossen und Ammoniak zugefügt, worauf die Flüssigkeit eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak und freiem Paricin in Alkohol ist; diese Flüssigkeit wird nun mit heissem Petroleumäther geschüttelt, welcher das Paricin daraus auszieht, und wird dieser Petroleumäther dann von der Alkoholflüssigkeit abgeschieden, der Petroleumäther davon verdunstet, das zurückbleibende Paricin in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren mit Ammoniakliquor versetzt, so scheidet sich das reine Paricin in amorphen gelblich weissen Flocken ab.

Von den *Eigenschaften* gibt Hesse folgende an: das Paricin backt bei +100° etwas zusammen und schmilzt dann bei +116° zu einem dunkelbraunen Liquidum, welches beim Erkalten amorph erstarrt (Bebeerin ist dagegen bei +200° noch nicht völlig geschmolzen). Es löst sich kaum etwas in Wasser und Ammoniakliquor, dagegen leicht in Alkohol und Aether, sowie auch in Petroleumäther und in Ligroin, in welchen beiden Lösungsmitteln das Bebeerin fast unlöslich ist, so dass man es dadurch leicht davon unterscheiden (und auch trennen) kann. Concentrirte Schwefelsäure löst das Paricin mit grünlich gelber, beim Erwärmen dunkelbraun werdender Farbe auf, und concentrirte Salpetersäure verwandelt dasselbe dagegen in ein dunkelgrünes Harz, welches sich dann mit dunkelgelber Farbe darin auflöst. Aus einer Lösung des essigsauren Paricins fällen Salpetersäure und salpetersaures Natron salpetersaures Paricin aus, welches sich in salpetersäurehaltigem Wasser schwerer als in reinem Wasser auflöst. Kochsalz erzeugt in der Lösung des essigsauren Paricins eine milchige Trübung und später einen gelblich weissen Niederschlag, der sich schwer in einer Kochsalzlösung, aber leicht in Wasser löst. Jodkalium verhält sich gegen die essigsaure Lösung ähnlich wie Kochsalz. In der Lösung des salzsauren Paricins bringen Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid flockige Niederschläge hervor.

3. *Chinamin.* Von dieser neuen Chinabase hat Hesse eine grössere Menge darzustellen gestrebt, wie solches bei Mittheilung ihrer Entdeckung (Jahresb. f. 1872 S. 119) möglich war, und daher nun sowohl die Eigenschaften derselben ausführlicher als auch ihre elementare Zusammensetzung erforscht und die Bereitung mitgetheilt. Sie kommt neben Paricin und mehreren anderen Chinabasen in der Rinde der bei Darjeeling cultivirten Cinchona succirubra meist nur spurweise vor, so dass

Die *Darstellung* derselben daraus grosse Uebung in solchen Arbeiten voraussetzt, aber in folgender Weise gelingt: Zunächst stellt man in gewöhnlicher Weise alle in der Rinde enthaltenden Basen als Gemenge dar, löst dasselbe in verdünnter Schwefelsäure auf und neutralisirt die Lösung in gelinder Wärme mit Ammoniakliquor; dann versetzt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von Seignettesalz, wodurch sich die neutralen weinsauren Salze von Cinchonidin und Chinin abscheiden. In der davon abfiltrir-

ten Flüssigkeit werden nun die darin aufgelöst gebliebenen Basen durch Ammoniakliquor frei gemacht und dieselbe hierauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher daraus das Chinamin, Paricin, amorphe Chinabasen und auch kleine Mengen von dem vorhandenen Cinchonin aufnimmt und daher, wenn man ihn nach der Abscheidung in einem hohen Stöpselglase langsam freiwillig verdunsten lässt, zuerst Cinchonin in kurzen Prismen, die man vorab entfernt, und darauf das Chinamin in zarten, sehr langen, haarförmig gekrümmten und verschlungenen Prismen absetzt, bis schliesslich die amorphen Substanzen in Gestalt einer zähen und amorphen Masse zurückbleiben, die man so lange, als sie noch tropfbar flüssig ist, durch Umkehren des Glases möglichst abfliessen lässt und, nach dem Abschlagen des Halses von dem Stöpselglase, von den Wänden durch Andrücken von Löschpapier möglichst weiter zu entfernen sucht, indem die völlige Isolirung des Chinamins um so leichter ist, je vollständiger man die syrupförmige Mutterlauge von der Krystallmasse entfernt. Diese Krystallmasse wird nun mit verdünntem Weingeist abgespült, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die schwach saure Lösung mit Platinchlorid völlig ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Platin befreit, filtrirt, aus dem Filtrat durch Erwärmen der überschüssige Schwefelwasserstoff ausgetrieben, nach dem Erkalten das Chinamin durch Ammoniakliquor daraus niedergeschlagen, dasselbe mit Wasser gewaschen, in siedendem verdünnten Weingeist aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen.

Die Rinde der cultivirten Cinchona succirubra enthält von dem Chinamin sehr veränderliche und immer nur geringe Mengen, so dass man daraus 0,1 bis 0,3 Procent, aber zuweilen auch einmal keine Spur bekommen kann.

Die *Eigenschaften* des Chinamins legt Hesse jetzt in folgender Art vor: Es bildet lange, weisse, leichte, dem schwefelsauren Chinin ähnlich aussehende Prismen, die sich an der Luft nicht verändern, kein Krystallwasser enthalten und daher bei + 120° noch nicht an Gewicht verlieren, sich aber in dieser Temperatur langsam gelb färben und dann bei steigender Hitze zu einer dunkelbraunen Masse schmelzen. Erhitzt man sie aber in einem Capillarröhrchen rasch auf + 172°, so schmelzen sie zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und welches auch leicht zersetzt und braun wird. Von kaltem Wasser bedarf das Chinamin 1516 Theile bei + 16°, aber von siedendem Wasser weit weniger zur Lösung. Starker Alkohol löst es, besonders in der Wärme sehr leicht auf, und beim Verdünnen desselben mit Wasser nimmt die Löslichkeit so ab, dass z. B. 105 Theile eines 80procentigen Alkohols bei + 120° nur 1 Theil der Base lösen. Von Aether bedarf es bei + 20° nur 32 Theile zur Lösung, in der Siedhitze aber weit weniger, so wie es auch von siedendem Petroleumäther, Ligroin und Benzin sehr reichlich aufgelöst wird, und dann aus allen 4 Lösungsmitteln beim Erkal-

ten einem grossen Theil nach wieder auskrystallisirt. Kalilauge und Ammoniakliquor lösen das Chinamin nicht mehr, wie reines Wasser, scheiden dasselbe aber aus seinen Salzen so ab, dass es die Flüssigkeit zuerst milchig macht und darauf allmälig in farblose Prismen übergeht. Concentrirte Schwefelsäure gibt kalt mit dem Chinamin eine farblose Lösung, die beim Erwärmen gelb und braun wird, während Salpetersäure damit schon in der Kälte eine gelbe Lösung bildet, welche nachher von selbst orangeroth und hierauf wieder gelb wird. Eisenchlorid reagirt nicht auf Chinamin.

Das Chinamin lenkt in alkoholischer Lösung die Polarisations-Ebene des Lichts um 106°,8 nach Rechts ab, schmeckt für sich kaum, aber in seinen Salzen stark bitter, reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch, neutralisirt Säuren ganz vollständig zu Salzen, welche auch bei einem Ueberschuss von den Säuren nicht flouresciren, und zeigt auch nicht die characteristische Chinin-Reaction mit Chlor und Ammoniak, denn wenn man die Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Chlorkalk versetzt, so färbt sie sich gelblich und Ammoniakliquor erzeugt dann einen gelblichen amorphen Niederschlag, ohne dass dabei eine grüne Färbung eintritt. In saurer Lösung verändert sich das Chinamin leicht und anscheinend zu einer amorphen isomerischen Modification.

Ueber die Erzeugung des Chinamins ist der nachher sub 4 folgende Artikel über „Paytin" nachzulesen.

Bei der Elementar-Analyse wurde das Chinamin nach der Formel $C^{40}H^{52}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt gefunden, zufolge welcher es sich von dem Chinin nur durch 4H mehr unterscheidet. Von den Salzen des Chinamins hat Hesse dargestellt und bebeschrieben:

Salzsaures Chinamin ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, die Lösung darin reagirt neutral und lässt das Salz beim Verdunsten amorph zurück, wiewohl es nach längerer Zeitdauer krystallisirt.

Jodwasserstoffsaures Chinamin $= C^{40}H^{52}N^{2}O^{4} + HJ$ erzeugt sich, wenn man Jodwasserstoffsäure mit Chinamin sättigt, oder wenn man eine warme Lösung von essigsaurem Chinamin mit Jodkalium versetzt; in ersteren Falle tritt es sogleich krystallinisch auf und im letzteren Falle scheidet es sich erst beim Erkalten krystallinisch ab. Nach dem Umkrystallisiren mit heissem Wasser bildet es wasserfreie, kleine und farblose Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und fast gar nicht in einer Lösung von Jodkalium lösen.

Schwefelsaures Chinamin bildet, wiewohl schwierig, sechsseitige und kurze Prismen, die sich leicht in Wasser lösen.

Essigsaures Chinamin bleibt, selbst wenn man das Chinamin in etwas überschüssiger Essigsäure löst und die Lösung auch in gelinder Wärme verdunstet, zwar als eine halbkrystallinische Masse zurück, die aber ein Gemisch von krystallisirtem freiem Chinamin und dem leicht löslichen amorphen essigsauren Salz ist.

Weinsaures Chinamin ensteht durch genaues Sättigen der Weinsäure mit Chinamin und bleibt dann beim Verdunsten als eine amorphe, in Wasser leicht lösliche und neutral reagirende Masse zurück. Das *saure weinsaure Chinamin* ist ebenfalls amorph, in Wasser und Alkohol leicht, aber nicht in Aether löslich.

Salzsaures Chinamin-Quecksilberchlorid ist der weisse Niederschlag, welchen Quecksilberchloridlösung in einer concentrirten Lösung des Chinamins in Wasser hervorbringt, welcher sich leicht in Wasser, besonders warmem, auflöst und daher weder in einer warmen noch in einer verdünnten Lösung entsteht, so dass man durch Quecksilberchlorid andere damit schwer- oder unlösliche Verbindungen bildende Chinabasen davon trennen kann.

Jodwasserstoffsaures Chinamin-Quecksilberjodid ist der gelbe amorphe Niederschlag, welchen eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium aus einer Lösung des salzsauren Chinamins in Wasser hervorbringt, der sich schwer in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol löst, und welcher bei + 90° ohne Gewichtsverlust zu einem gelben Liquidum schmilzt. Hesse fand darin 20,04 Proc. Quecksilber und 38,80 Proc. Jod, wonach sich keine einfache Formel berechnen lässt und der Niederschlag ein Gemenge zu seyn scheint.

Salzsaures Chinamin-Platinchlorid ist von den entsprechenden Doppelsalzen der übrigen Chinabasen durch seine grosse Löslichkeit in Wasser wesentlich verschieden; es erzeugt sich daher nur, wenn man ganz concentrirte Lösungen von salzsaurem Chinamin und Platinchlorid vermischt, und scheidet sich dann in gelben Flocken ab, die in wenig Wasser sogleich wieder verschwinden. Beim Verdunsten seiner Lösung wird es zersetzt.

Salzsaures Chinamin-Goldchlorid tritt in einer Lösung des salzsauren Chinamins durch Goldchlorid als ein gelblich weisser Niederschlag auf, der aber so veränderlich ist, dass er sich alsbald purpurroth färbt und dann in eine so gefärbte Flüssigkeit und in metallisches Gold verwandelt (vgl. S. 85 dieses Berichts).

4. *Paytin.* Den früheren Erfahrungen über diese Base (Jahresb. für 1870 S. 141) hat Hesse noch einige neue hinzugefügt und theoretische Ansichten daran geknüpft. Das Paytin vermag, gleichwie das Chinamin, sowohl Goldchlorid zu reduciren als auch mit Jodwasserstoffsäure ein schwer lösliches Salz zu bilden. In Alkohol aufgelöst lenkt es aber die Polarisations-Ebene des Lichts nur um 49°,5 nach Rechts ab.

Das Paytin ist, wie schon früher mitgetheilt wurde, nach der Formel $C^{42}H^{48}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt, aber ob es den wahren Chinabasen angehört, bleibt noch ebenso unentschieden wie früher, weil über den Ursprung der Rinde, worin es entdeckt worden ist, noch keine sichere Aufklärung hat gewonnen werden können, zumal auch der anatomische Bau der betreffenden Rinde noch nicht bestimmt darüber entscheidet, indem Flückiger (Jahresb. für 1872 S. 132) denselben zwar den der Cinchona-Rinden äusserst ähnlich, aber doch nicht völlig gleich fand. Hesse scheint je-

doch geneigt zu seyn, das Paytin den wahren Chinabasen anzureihen und dabei anzunehmen, dass es vielleicht aus dem Chinidin (Conchinin) durch den Eintritt von 2 Atomen Kohlenstoff erzeugt werde, gleichwie er es auch für möglich hält, dass das Chinamin ebenfalls aus dem Chinidin durch den Eintritt von 2 Aequivalenten Wasserstoff seinen Ursprung nehme. — Vgl. weiter unten den Artikel „China alba de Payta".

5. *Amorphe Chinabasen.* Unter dieser Bezeichnung bespricht Hesse nach bisherigen mehrseitigen und nach seinen eigenen Erfahrungen und Beobachtungen die beiden „Chinicin" und „Cinchonicin genannten Basen, mit der Annahme, dass nur sie einzeln oder gemengt die Körper seyen, welche bekanntlich De Vry und andere Chemiker unter den Resultaten der Analysen von Chinarinden als „amorphe Basen" aufführen, dass sie ferner als in den Rinden lebender Chinabäume entstandene Verwandlungsproducte von Chinin und von Cinchonin zu betrachten seyen, weil wir sie künstlich daraus herstellen könnten, und dass sie auch bei unzweckmässiger Behandlung der Rinden gegen alle Absicht mehr oder weniger daraus erzeugt würden. Hierüber mögen die S. 83 etc. dieses Berichts mitgetheilten Ansichten von Howard, welche Hesse noch nicht bekannt gewesen zu seyn scheinen, und meine daran geknüpften weitern Erörterungen nachgelesen werden.

Im Zusammenhang mit seiner Annahme hat Hesse die Angabe von Pasteur (Jahresb. für 1866 S. 91), dass Chinicin und Cinchonicin in den Rinden beim Trocknen an der Sonne, mithin durch den Einfluss derselben aus Chinin und Cinchonin erzeugt würden, in der Weise einer experimentellen Prüfung unterworfen, dass er schwefelsaures Chinin dem Einfluss des directen Sonnenlichtes aussetzte: dasselbe färbte sich allerdings gelb, aber diese Färbung resp. Veränderung erstreckte sich selbst nach jahrelanger Einwirkung nur auf die äussere Oberfläche und nicht bis ins Innere der Masse hinein, und sie fand hinter den Stellen des Glases, welche Hesse aussen mit schwarzem Papier bedeckt hatte, gar nicht statt, woraus derselbe folgert, dass die incrustirten und gefärbten Zellwände die eingeschlossenen Chinabasen in den Rinden eben so, wie das schwarze Papier gegen Veränderung schützen, und wie man daher in ganz feinem Pulver von Chinarinden selbst nach längerer Einwirkung der Sonne nur eine verhältnissmässige geringe Abnahme der Chinabasen habe finden können (wie z. B. Carles — Jahresb. für 1871 S. 75 — gefunden hat, ohne nachzuweisen, was aus dem veränderten Theil hervorging). Ungleich tiefer griff dagegen der verwandelnde Einfluss der Sonne ein, als Hesse eine Lösung aller der schwefelsauren Chinabasen, wie sie die China Calisaya enthält, in schwefelsäurehaltigem Wasser demselben aussetzte, indem nun die eindringenden Strahlen derselben mit dem Chinin in innige Berührung kommen konnten. Nach 74 Tagen war ein beim völligen Abschluss des Lichts verwahrter Theil dieser Lösung noch eben so gefärbt wie vorher,

und besass er auch noch denselben Gehalt an Basen wie ursprünglich, während der den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesene Theil ganz braunroth geworden war und von dem vorhanden gewesenen 3,72 Proc. Chinin nur noch 0,54 Proc. auswies; die Lösung hatte kleine Mengen Cinchonin und Chinidin enthalten, aber von beiden konnte nun keine Spur mehr erkannt werden, dagegen ergab die braunrothe Flüssigkeit eine reichliche Menge von einer Base, welche in ihren Eigenschaften mit dem Chinicin übereinstimmte, und einen braunrothen Körper, der zwar noch basische Eigenschaften zeigte, aber Säuren nicht zu neutralisiren vermochte, und welchen Hesse in Chinarinden nicht auffinden konnte, woraus derselbe den Schluss zieht, dass das Licht an der Bildung von Chinicin und Cinchonicin in Chinarinden überhaupt keinen so grossen Einfluss ausübe, wie man nach Pasteur anzunehmen geneigt zu seyn scheine, sondern dass die Erzeugung derselben in den Rinden lebender Chinabäume annoch unerklärbar vor sich gehe (wie sich auch schon De Vry und Moens — Jahresb. für 1866 S. 91 und für 1870 S. 138—139 — darüber aussprechen. Ueber den Einfluss des Sonnenlichts auf lebende Chinabäume erinnert Ref. auch noch an die Erfahrungen von Broughton — Jahresb. für 1872 S. 111). Was Hesse dann noch über die künstliche Erzeugung von Chinicin und Cinchonicin angibt, kann nach den vorhergehenden Jahresberichten als bekannt vorausgesetzt werden, und würde daraus nur noch hervorzuheben seyn, dass Hesse nach seinen Versuchen die von De Vry (Jahresb. für 1866 S. 275) angegebene Reinigungsmethode des Chinoidins mittelst oxalsauren Ammoniak vielmehr für das Katheder als für das Laboratorium berechnet erklärt, weil das Chinoidin dabei so zusammenballe, dass es dem oxalsauren Ammoniak nur geringe Berührungspunkte gewähren könne.

6. *Chinidin.* Diesen Namen glaubt Hesse vorläufig noch für eine Chinabase aufrecht erhalten zu müssen, welche Kerner (Jahresb. für 1862 S. 161 und für 1872 S. 374) häufig in dem schwefelsauren Chinin des Handels gefunden haben will, mit *Chinidin* bezeichnete und welche in grossen, kurzen, meist gerade abgestumpften und langsam verwitternden Prismen krystallisiren soll, er hält es jedoch in dem Falle, dass sich die Eigenthümlichkeit dieser Base wider Erwarten bestätigen sollte, für zweckmässig, den Namen Chinidin, weil er, wie im Vorhergehenden häufig erwähnt wurde, bereits mehreren Basen gegeben worden sey, gegen einen anderen, Missverständnisse vermeidenden umzutauschen. Die Bestätigung dieser Base erscheint übrigens sehr zweifelhaft. Hesse ist ihr bei seinen vieljährigen chemisch-chinologischen Studien niemals begegnet, er betrachtet sie daher bis auf Weiteres als ein Gemenge und fordert Kerner auf, sie selbst genauerer und sicherer zu constatiren.

d. *Trennung der Chinabasen.* De Vry hat seine im vorigen Jahresberichte S. 126 referirte neue Scheidungsmethode der Chi-

nabasen von einander nun auch in der „Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland VI, 161" mitgetheilt und bei dieser Gelegenheit einen wesentlichen Fehler berichtigt, welcher die Ausscheidung und Bestimmung des Cinchonidins betrifft. Bekanntlich hatte Hesse (Jahresb. für 1865 S. 152 und für 1868 S. 298) zwei Verbindungen des Cinchonidins mit Weinsäure, nämlich = $C^{40}H^{48}N^2O^2 + \dot{H}C^4H^4O^5 + 2HO$ und $C^{40}H^{48}N^2O^2 + 4\,\dot{H}C^4H^4O^5 + 6\,HO$, welche beide ihr Krystallwasser bei +120° verlieren, dargestellt, beschrieben, und dabei die Existenz eines dazwischen fallenden Bitartrats = $C^{40}H^{48}N^2N^2 + 2\,\dot{H}C^4H^4O^5$ ganz in Abrede gestellt. De Vry hatte dann den krystallinischen Niederschlag, welchen er durch Seignettesaltz aus der neutralen Lösung der in Aether unlöslichen Chinabasen in Schwefelsäure bekam, ohne Weiteres als das Monotartrat von Cinchonidin, in scharf getrockneten Zustande = $C^{40}H^{48}N^2O^2 + \dot{H}C^4H^4O^5$, angenommenn und danach für allemal 1 Gewichtstheil 0,804 Gewichstheile Cinchonidin in Rechnung zu bringen angegeben. Er hat nun gefunden, dass das Bitartrat vom Cinchonidin + $C^{40}H^{48}N^2O^2 + {}^2\dot{H}C^4H^4O^5$ doch wirklich existirt, dass es sich leicht erzeugt und ähnlich wie Weinstein, als ein weisses schweres Krystallpulver abscheidet, wenn man die Lösung eines neutralen Cinchonidinsalzes mit einer Lösung von *zweifach-weinsaurem Natron* angemessen versetzt und die Mischung mit einem Glasstabe an den Wänden reibend rührt, dass es ferner so schwerlöslich ist, um als die beste Verbindung gelten zu können, wenn man das Cinchonidin in einer Mischung mit anderen Chinabasen erkennen, von denselben abscheiden und quantitativ bestimmen will. Ob dieses Bitartrat in den krystallinischen Zustande, worin es sich abscheidet, Krystallwasser enthält, hat De Vry nicht angegeben, aber nach dem Abfiltriren, Abwaschen und Trocknen bei +100° soll es = $C^{40}H^{48}N^2O^2 + 2\,\dot{H}C^4H^4O^5$ seyn und man berechnet daher für 1 Gewichtstheil von demselben 0,674 Theile reines Cinchonidin.

Durch diese Berichtigung und Verbesserung bleibt übrigens die im Jahresberichte für 1871 S. 90 nach De Vry referirte und von demselben bei ihrer mehrjährigen häufigen Anwendung stets in allen Beziehungen vollkommen bewährt gefundene *summarische* Isolirung aller Chinabasen aus einer Chinarinde völlig unberührt, während die Trennung der einzelnen Chinabasen aus dem erhaltenen Basengemisch und deren qualitative Bestimmung dadurch entsprechende Abänderungen erfahren, und da nun De Vry in dem analytischen Verfahren auch noch einige nähere Forderungen eingeführt hat, so will ich dasselbe mit Einschiebung jener und dieser hier noch einmal kurz wiederholen.

Zunächst theilt man also in der schon mitgetheilten Art 5 Grammen von dem erhaltenen Gemisch der Chinabasen mittelst Aether in die darin *löslichen* und in die darin *unlöslichen* Basen:

a. Die von den letzteren in einen Kolben abfiltrirte und mit dem zum Nachwaschen angewandten Aether vermischte Aether-

lösung wird destillirend möglichst von Aether befreit, der verbleibende Rückstand in Alkohol aufgelöst und diese Lösung nachgiessend und mit Alkohol nachspülend auf einem tarirten Glasschälchen verdunstet, zuletzt auf einem Wasserbade von +100° erhitzt erhalten, bis gar kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und nun gewogen, worauf man das Gewicht der in Aether löslichen Basen (Chinin, amorphe Chinabase und Spuren von Chinidin und Cinchonidin) erhält, wenn man das Gewicht des Schälchens abzieht. Alkohol und Aether inhäriren den Chinabasen sehr hartnäckig und erreicht man daher das constante Gewicht derselben erst nach längerem Erhitzen bei +100°; von chininreichen Chinarinden ist dieses Basen-Gemisch dann fest, während dasselbe von Chinarinden, welche arm an Chinin und reich an amorphen Chinabasen sind, dickflüssig oder weich bleibt und erst beim Erkalten hart wird. Man löst es nun in 10 Theilen eines 60procentigen und mit 5 Proc. reiner Schwefelsäure versetzten Alkohols auf und fügt tropfenweise eine gesättigte Lösung von Jod in Alkohol unter stetem Umrühren und mit der Sorgfalt hinzu, dass der Zusatz nicht zu gering und auch nicht zu gross gemacht wird, wozu immer einige Uebung erforderlich ist. Durch das Jod erzeugt sich nämlich ein schwarzer oder schwarzbrauner Niederschlag, welcher schwefelsaures Jodchinin (Herapathit) ist, so dass man nicht deutlich sehen kann, wann die Fällung vollendet worden; man lässt daher den Herapathit sich von Zeit zu Zeit absetzen und wiederholt das tropfenweise Zusetzen, bis die geklärte Flüssigkeit die Farbe einer verdünnten Lösung von Jod in Alkohol angenommen hat. Nach einem 12stündigen ruhigen Stehen wird der Herapathit abfiltrirt, mit 90procentigem Alkohol nachgewaschen, zuerst an der Luft und dann auf einem Wasserbade völlig getrocknet, gewogen und für alle Mal 100 Theile 56,5 Theile reines Chinin in Rechnung gebracht.

Versetzt man dann die von dem Herapathit abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von schwefliger Säure in Alkohol, bis die braune Farbe derselben verschwunden ist und sie farblos oder nur noch blassgelb erscheint, neutralisirt man sie darauf *genau* mit Natronlauge und verdunstet auf einem Wasserbade allen Alkohol daraus weg, so scheidet mehr Natronlauge aus der rückständigen und nun wässrigen Flüssigkeit die *amorphe Chinabase* ab, welche gesammelt und gewogen wird. Dieselbe enthält nur Spuren von Chinidin und Cinchonidin, wenn sie vorhanden waren, und hat De Vry bei der Untersuchung einiger Chinarinden aus British-Indien darin auch das krystallisirbare *Chinamin* von Hesse bemerkt, von dem bereits S. 97 ein Weiteres nach demselben rereferirt wurde.

b. Die von dem Aether nicht aufgelösten Basen (Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin) werden ebenfalls erst summarish bestimmt, um dadurch eine Controle der guten Operationen zu bekommen. Was davon in dem Kolben hängen geblieben, sucht man daher zuerst mit Alkohol darin aufzulösen, heraus zu spülen

und auf einem tarirten Glasschälchen zu verdunsten, dem Rückstande dann die grössere auf dem Filtrum angezammelte Menge davon zuzufügen, bei +100° auf einem Wasserbade zu trocknen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, das Schälchen nun zu wägen und das Gewicht des Schälchens selbst abzuziehen, so dass das Gewicht des Basen-Gemisches mit dem von Chinin, der amorphen Base etc. zusammen den ursprünglich angewandten 5 Grammen möglichst nahe kommen muss.

Das Gemisch der in Aether unlöslichen Basen wird hierauf vorsichtig und so in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, dass die Basen in möglichst neutrale Salze verwandelt werden und die Lösung noch schwach alkalisch reagirt. Gewöhnlich bleibt dabei eine Spur von einem schwarzbraunen harzigen Körper zurück, den man entfernt. Dann versetzt man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Lösung von *Jodnatrium* (Jodkalium darf hier wegen der nachherigen Behandlung mit Natronbitartrat nicht angewandt werden) und rührt darin mit einem Glasstabe die Wände in ähnlicher Art wie beim Reagiren mit Weinsäure auf Kali etwas reibend, um so jodwasserstoffsaures Chinidin zu erzeugen und als ein krystallinisches Pulver abzuscheiden, welches nach 12stündiger Ruhe abfiltrirt, nachgewaschen, zuerst an der Luft und dann auf einem Wasserbade bei +100° völlig ausgetrocknet und gewogen wird, worauf für allemal 1 Theil von demselben 0,718 Theile reines Chinidin berechnet werden. Scheidet sich das Salz nicht als ein krystallinisch-sandiges und schweres Pulver, sondern durch mit gefälltes Cinchonin oder Cinchonidin harzig oder klebrig ab, so behandelt man es zur Wegnahme derselben vor dem Abfiltriren mit ein wenig Alkohol, bis es sandig geworden.

Die von dem jodwasserstoffsauren Chinidin abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit einer hinreichenden Menge von *zweifach-weinsaurem Natron* (0,522 Theile für 1 Theil der in Aether unlöslichen Chinabasen) versetzt und unter Umrühren so weit verdunstet, dass sie 40 Mal so viel beträgt, wie alle in Aether unlöslichen Basen zusammen wogen. Dabei scheidet sich das Cinchonidin schon während des Verdunstens als Bitartrat und zwar in Gestalt eines schweren Krystallpulvers ab; dasselbe wird dann nach völligem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen, völlig ausgetrocknet, zuletzt auf dem Wasserbade bei +100°, gewogen und für allemal 1 Theil davon 0,674 Theile reines *Cinchonidin* berechnet.

Aus der von dem Cinchonidin-Bitartrat abfiltrirten Flüssigkeit wird endlich *Cinchonin* mit Natronlauge ausgefällt, dasselbe bei +100° getrocknet und gewogen.

In vielen Fällen erhält man so zuletzt allerdings reines Cinchonin, aber zuweilen weist dasselbe schon durch sein optisches Verhalten auch noch einen grösseren oder geringeren Gehalt von einer neuen, linksrotirenden und in Alkohol leicht löslichen Chinabase aus, mit deren genauerer Erforschung sich De Vry weiter beschäftigen will. Namentlich hat er diese neue Base durch die

erwähnten Verhältnisse in verschiedenen Rinden von der Cinchona officinalis aus Ootacamund bemerkt, und er vermuthet, dass sie dieselbe sey, auf welche er bei der Untersuchung der Chinarinden von Jamaika (S. 82 d. Ber.) stiess.

Schliesslich bemerkt Ref. hier noch, dass er die Löslichkeit der weinsauren Salze von Cinchonidin, Cinchonin und Chinidin in Wasser nach Hesse's Angaben im vorigen Jahresberichte S. 126 in die Arbeit von De Vry eingeschoben hat, und dass er es jetzt fraglich stellen muss, ob die für das weinsaure Cinchonidin angegebene Löslichkeitszahl auch für das Bitartrat von De Vry angenommen werden kann.

In Folge einer gründlichen Besprechung mit Hesse hat inzwischen De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmac. in Nederland VI, 321) eine Berichtigung daran geschlossen, welche darin besteht, dass das fast ganz unlösliche und daher zur Scheidung von Cinchonin vortrefflich geeignete Salz des Cinchonidins mit Weinsäure nicht ein zweifach weinsaures, sondern das von Hesse schon beschriebene einfache oder neutrale weinsaure Cinchonidin betrifft, dass man also zur Fällung desselben, wie vorhin angegeben wurde, nicht zweifach-weinsaures Natron anwenden darf, sondern neutrales oder besser den Tartarus natronatus (Seignettesalz), und dass endlich allemal 1 Theil des dadurch ausgeschiedenen und bei +100° getrockneten neutralen weinsauren Cinchonidins 0,80418 Theile reines Cinchonidin in Rechnung zu bringen sind. Wegen dieser Abänderung braucht man auch nicht Jodnatrium zur Fällung des Chinidins anzuwenden, sondern man kann dazu auch Jodkalium benutzen. Im Uebrigen bleibt das Scheidungsverfahren sonst völlig das beschriebene.

Der Irrthum ist nämlich daraus erklärlich, dass das Cinchonidin mit der Weinsäure nur ein neutrales und kein saures Salz bilden kann; fällt man also mit saurem weinsauren Natron, so scheidet sich doch nur neutrales weinsaures Cinchonidin ab, unter Freiwerden der einen Hälfte von der Weinsäure, welche dann ein wenig des neutralen Salzes in Lösung zurückhält und dadurch einen kleinen Bestimmungsfehler bedingt.

Chinin, Chinidin und Cinchonin können dagegen mit Weinsäure zweifach und selbst vierfach weinsaure Salze bilden und zeigen sie sich also dadurch wesentlich von Cinchonidin verschieden. — Von

β) ***Anderen Bestandtheilen*** der Chinarinden hat Carles (Journ. de Pharm. d'Anvers XXIX, 132) in einigen derselben den Gehalt an ***Ammoniak*** und ***Asche*** bestimmt und die Mischung der letzteren ermittelt. — Von dem

Ammoniak erhielt er nach Procenten aus der ganzen Rinde und den verschiedenen Schichten derselben von der

	Ganz.	Aussenschicht.	Mittelschicht.	Innenschicht.
Cinchona succirubra	Spur	Spur	Spur	Spur
„ Calisaya .	0,016	0,012	0,012	0,016
„ Huanuco .	0,048	0,0492	—	0,028

und aus den *Blättern* der Cinchona Calisaya 0,061 Procent. Hieraus folgert nun Carles, dass die Rinden an Ammoniak um so ärmer sind, je reicher dieselben an Chinabasen, und dass die Organe, welche reich an Ammoniak sind, auch viele Chinagerbsäure enthalten und zugleich die jüngeren Rinden betreffen, wie denn auch die Blätter erheblich Ammoniak, aber nur Spuren von Chinabasen enthalten. — Von der

Asche bekam er ferner nach Procenten aus verschiedenen Stücken von der sogenannten

China huanuco	1,831 (a)	und 1,885 (b)
„ Calisaya	1,350 (c)	und 1,361 (d)
„ rubra de Quito	1,402 (e)	und 1,741 (f)

und fand er in diesen Quantitäten der Asche der Reihe nach die folgenden Bestandtheile:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Unlösliche Kieselerde	0,263	0,241	0,023	0,032	0,020	0,031
Lösliche Kieselerde .	0,041	0,047	0,024	0,031	0,025	0,018
Thonerde	0,061	0,050	0,030	0,020	0,062	0,052
Eisen	0,061	0,042	0,065	0,049	0,053	0,070
Mangan	0,048	0,026	0,027	0,032	0,042	0,025
Kalkerde	0,376	0,383	0,382	0,379	0,546	0,720
Talkerde	0,034	0,034	0,016	0,031	0,021	0,018
Kali	0,429	0,540	0,340	0,252	0,215	0,298
Natron	0,081	0,069	0,041	0,052	0,048	0,034
Kohlensäure	0,309	0,318	0,338	0,345	0,280	0,291
Schwefelsäure	0,027	0,034	0,036	0,038	0,035	0,034
Phosphorsäure	0,074	0,053	0,048	0,067	0,045	0,042
Chlor	0,015	0,009	0,008	0,010	0,014	0,012

und in allen derselben nur Spuren von Kupfer, nach Sarzeaud's Schätzung etwa $^1/_{500000}$. Wegen einiger von Carles daran geknüpfte Folgerungen weise ich hier auf die Abhandlung hin.

C. *Werthbestimmung der Chinarinden.* An die im vorigen Jahresberichte S. 123 mitgetheilten Resultate aus Versuchen über die nützliche Anwendung des Wild'schen Polaristrobometer bei Prüfungen der Chinarinden auf ihrem Werth, d. i. Gehalt an Chinabasen, von De Vry hat Derselbe (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1873 p. 129) weitere Ergebnisse seiner fortgesetzten Studien darüber angeschlossen. Er hält es für möglich, dass man in gar nicht ferner Zeit im Stande seyn werde, den Werth der Chinarinden nach ihrem optischen Verhalten abzuschätzen, erklärt es dazu aber in erster Linie für erforderlich, eine grosse Anzahl von Chinarinden mit dem Polaristrobometer darauf zu untersuchen, um die Resultate davon unter einander vergleichen zu können, und für eben so nothwendig erachtet er es, dass man die aus den Chinarinden isolirten Chinabasen für die Prüfung ihres Rotationsvermögens *stets in einerlei Lösungsmittel* auflöst, nachdem namentlich Oudemans (Annal. d. Chem.

und Pharmac. CLXVI, 65) und Hesse (S. 93 etc. dieses Berichts) gezeigt haben, wie verschiedene Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf jenes Vermögen ausüben. Zur Beurtheilung seiner Angaben bemerkt De Vry daher, dass er zur Lösung der Chinabasen stets ein Gemisch von 1 Theil Schwefelsäurehydrat ($\dot{H}\dddot{S}$) und 19 Theilen Wasser anwende. Die für dieses Mal optisch und analytisch geprüften Chinarinden sind nun folgende:

1. *Cortex Cinchonae succirubrae* aus einer *Deva-Schola* genannten Pflanzung auf den Neilgherries, welche im July 1871 zu London öffentlich versteigert worden war. Dieselbe ergab 8,64 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 44°,6 nach Links rotirte, und wovon sich 3,4 in Aether lösten, welche ebenfalls, aber um 74°,0 nach Links rotirten, während die ungelösten 5,24 um 28°,8 nach Rechts ablenkten. Die chemische Analyse stellte dann für die Rinde in Procenten heraus

Chinin . . 1,347 Cinchonidin 3,814
Cinchonin 1,826 Amorphe Chinabase, Chinamin enthaltend 1,658

Broughton hatte darin 7,96 Proc. Chinabasen gefunden, welche aus 1,84 Chinin und 6,12 Cinchonidin und Cinchonin bestanden.

2. *Cortex Cinchonae succirubrae* aus der Gouvernements-Pflanzung bei Ootacamund, welche im December 1871 zu London verauctionirt worden war. Dieselbe lieferte 4 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 114°,5 nach Links ablenkten, und wovon sich 2,56 in Aether lösten, welche um 175°,1 nach Links rotirten und worin die Analyse 2 Proc. Chinin auswies. — Die Rinde zeigte auch einen Gehalt von 0,73 Proc. Chinovasäure.

Broughton hatte in dieser Rinde 5,43 Proc. Chinabasen gefunden und daraus 2,09 Chinin und 3,45 Cinchonin und Cinchonidin erhalten, vermochte aber damit nur 3,13 krystallisirte schwefelsaure Salze zu erzielen.

3. *Cortex Cinchonae succirubrae*, mit A bezeichnet, ergab ausser 0,232 Proc. Chinovasäure 5,56 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 11°,2 nach Rechts rotirte und wovon sich 2,23 in Aether lösten, welche um 50,5 nach Links rotirten, während die in Aether unlöslichen Basen um 77°,8 nach Rechts ablenkten. Die chemische Analyse der 5,56 Proc. Basen wies aus

Chinin . . . . 0,52 Cinchonidin 1,58
Amorphe Base, Chinamin enthaltend 1,71 Cinchonin 1,75

4. *Cortex Cinchonae succirubrae*, mit B bezeichnet, lieferte ausser 0,35 Proc. Chinovasäure 5,53 Proc. Chinabasen, deren Lösung um 30°,5 nach Rechts ablenkte, und wovon sich 2,43 in Aether lösten, welche um 30°,92 nach Links rotirten, während die darin unlöslichen 3,10 um 100° nach Rechts ablenkten. Die chemische Analyse der 5,53 Proc. ergab.

Chinin . . . . 0,63 Cinchonidin 1,18
Amorphe Base, Chinamin enthaltend 1,80 Cinchonin 1,92

Diese beiden letzten rothen Chinarinden stammten aus der Gouvernements-Pflanzung bei Rungbee in Sikkim.

Bei den nun noch folgenden 7 Rinden von der Cinchona officinalis, C. Calisaya und unbekannten Ursprungs aus Holländisch- und Englisch-Indien vermochte De Vry die Prüfung nur mehr oder weniger optisch auszuführen, ohne die Resultate davon chemisch vergleichen zu können, weil es ihm dazu an Material fehlte. Ich glaube daher die Angaben darüber hier übergehen zu können.

Nachdem ferner De Vry schon in einer früheren Abhandlung (Jahresb. für 1871 S. 90) das Verfahren zur Ermittelung der Chinabasen in Chinarinden von Carles (am angef. O. S. 84) bereits kritisch besprochen und gestützt auf Resultate einiger vergleichenden Prüfungen aus dem Grunde für ungenügend erklärt hatte, dass man die Basen nach demselben nicht völlig ausgezogen bekomme, legt er jetzt (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland für 1873 p. 97) die Resultate vor, welche er bei einer sorgfältigen vergleichenden Behandlung von 10 verschiedenen Chinarinden nach seiner Methode und nach der von Carles erhalten hat, und welche seine Beurtheilung nun als völlig begründet erscheinen lassen. De Vry erhielt nämlich aus

1. der Rinde von der *Cinchona Calisaya* aus British-Sikkim nach seinem Verfahren 2,966 und nach dem von Carles nur 2,02 und 2,335 Proc. Chinabasen.

2. der Rinde von der *Cinchona Calisaya hybrida* von Java nach seiner Methode 2,23 und nach der von Carles nur 1,777 Proc. Chinabasen.

3. der Rinde von der *Cinchona Calisaya vera* von Java nach seiner Behandlungsweise 1,935 und nach der von Carles nur 1,477 Proc. Chinabasen.

4. der Rinde von der *Cinchona officinalis* von Java nach seinem Verfahren 3,926 und 2,7 und nach dem von Carles nur 1,393 und 1,34 und 1,1 Proc. Chinabasen.

5. der Rinde von der *Cinchona officinalis* aus dem Neilgherries nach seiner Methode 8,14 und nach der von Carles nur 3,883 Proc. Chinabasen.

6. einer anderen Rindenprobe derselben Cinchone nach seiner Behandlungsweise 7,285 und nach der von Carles nur 6,7 Procent Chinabasen.

7. der Rinde von der *Cinchona succirubra* aus Darjeeling nach seinem Verfahren 5,89 und nach dem von Carles nur 4,356 Proc, Chinabasen.

8. der Rinde von der *Cinchona succirubra* aus Java nach seiner Methode 2,355 und nach der von Carles nur 1,85 und 1,86 Procent Chinabasen.

9. der Rinde von der *Cinchona succirubra* aus British-Indien nach seiner Behandlungsweise 2,5 und nach der von Carles 2,61 Procent Chinabasen, mithin ausnahmsweise einmal eher mehr als weniger.

10. der Rinde von der *Cinchona succirubra* aus dem Neilgherries nach seinem Verfahren 8,64 und nach dem von Carles nur 7,1 Procent Chinabasen.

Wiewohl das Verfahren von Carles demnach für eine quantitative Bestimmung der Chinabasen ganz ungeeignet erscheint, so liefert es doch nach De Vry die Chinabasen sogleich sehr rein, und kann es daher vortheilhaft angewandt werden, wenn man einmal die Chinabasen aus den Chinarinden möglichst rasch und nur wenig gefärbt darstellen und dann ihr Rotationsvermögen untersuchen will, um danach die Brauchbarkeit der Rinden für die Chininbereitung zu beurtheilen.

D. *Verfälschung der Chinarinden mit Chinoidin.* Diese zuerst von Hager (Jahresb. für 1871 S. 93) beobachtete neue Verfälschungsweise ist jetzt auch von Bernatzik (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins XI, 157) constatirt worden, und zwar bei einer China, welche der K. K. Oesterr. Militair-Versorgungs-Anstalt unter dem Namen *Cortex Chinae ostindicus* zum Ankauf, das Pfund für 1 Thaler, offerirt worden war, und welche ein factischer Beleg dafür ist, dass man die Einführung der zur Fabrikation von Chinin sich noch nicht vortheilhaft eignenden China-cultur-Rinden als „China fusca" in Apotheken etc. einzuführen sucht, über deren Zulässigkeit sich Ref. im vorigen Jahresberichte S. 107 ausgesprochen hat. Dass man sie aber zu diesem Zweck auch noch in der erwähnten Weise zu verbessern suchen werde, ist eben so neu wie unerwartet, und folgt daraus um so mehr die vom Ref. wiederholt ausgesprochene Nothwendigkeit dass, wenn man den wahren Werth einer Chinarinde feststellen will, nicht bloss alle in derselben vorhandenen Chinabasen summarisch bestimmt werden dürfen, sondern dass man das erhaltene Basen-Gemisch weiter verfolgt und darin namentlich den Gehalt an wahrem Chinin ermittelt, wozu De Vry (Jahresb. für 1872 S. 126) ein specielles Verfahren angegeben hat, worin er jedoch, wie S. 102 und 106 dieses Berichts mitgetheilt worden ist, noch mehrere Berichtigungen eingeführt hat.

Die Bernatzik vorliegende Rinde bestand nämlich in einem Gemenge der Rinden von den auf Java cultivirten Cinchonen, vorzugsweise von der Cinchona Calisaya und C. officinalis, wie sie im vorigen Jahresberichte S. 104 bis 105 characterisirt worden sind. Es waren meist mittelstarke, 1 bis 2,5 Ctm. weite, 0,15 Ctm. starke und bis 42 Ctm. lange, an beiden Enden abgeschnitten und grösstentheils von beiden Seiten her eingerollte Röhren von vorherrschend brauner und mehr oder weniger in's Graue übergehender Farbe. Sie waren ferner nur hier und da wenig auffallend mit Flechtengebilden besetzt, zeigten wenige und meist undeutlich ausgebildete Querrisse, und an keinem Stück irgendwo etwas Ungewöhnliches, was auf eine Imprägnirung mit Chinoidin hätte schliessen lassen können; an einzelnen aufgebrochenen Röhrenstücken war zwar eine dunklere diffuse Färbung auf der Innenseite bemerkbar, die sich aber auch an ganz unverletzten Röhren gleichwohl zeigte. Dagegen erregte der grosse summarische Gehalt an Chinabasen von 5,92 Procent, welchen Bernatzik dar-

aus bei einer gewöhnlichen (unzureichenden) Werthprüfung erhielt, schon aus dem Grunde den Verdacht einer betrügerischen Imprägnirung mit Chinoidin, dass De Vry (Jahresb. für 1872 S. 102) in den javanischen Culturrinden nur 1,24 bis 3,45 Chinabasen gefunden hat. Dieser Verdacht zeigte sich dann weiter als factisch begründet durch die Beschaffenheit und die Eigenschaften des erhaltenen Basen-Gemisches; dasselbe war nämlich eigenthümlich teigig zähe, nach dem Trocknen hart und spröde; Aether löste von den 5,92 Procent 3,68 auf, und der von dem Aether gelöste Theil gab mit Schwefelsäure kein krystallisirtes Salz, sondern eine schmierige und in Wasser leicht lösliche Masse, welche sich dann dem schwefelsauren Chinoidin völlig gleich verhielt, und welche in Wasser gelöst durch Natronlauge eine käsige Masse abschied, die sich völlig wieder in Aether löste, und mit Chlor und Ammoniak die characteristische smaragdgrüne Reaction gab, wie sie von den isomerischen Modificationen des Chinins bekannt ist. — Nach einigen Andeutungen findet es Bernatzik wahrscheinlich, dass diese Verfälschung, wenn nicht schon in der Heimath, doch an Importplatze ausgeführt werde.

Die von Hager angegebene Prüfung der Chinarinden auf Verfälschung mit Chinoidin fand Bernatzik nicht sicher und befriedigend, weil auch von Chinoidin ganz unberührt gebliebene Rinden die von Hager aufgestellte Reaction mit Phenyl-Alkohol unter bestimmten Verhältnissen gleichwohl hervorbringen. Indem nämlich Bernatzik ganz in der von Hager empfohlenen Art die dünnröhrigen Loxa-Rinden behandelte, entsprach das Resultat allerdings einigermassen dem, welches Hager für unverfälschte Chinarinden angibt, wiewohl immer noch bei dem vorsichtigen tropfenweisen Aufschichten der Phenylalkohol-Lösung ein weisslicher, beim Schütteln verschwindender, auf erneuertem Zusatz sich bildender Ring entstand. Dagegen gaben stärkere Röhren von der Cinchona Calisaya, C. micrantha, C. purpurrea, C. heterophylla, C. Chahuarguera, C. Uritusinga und C. conglomerata sehr *deutlich* und China regia plana, Ch. de Pitayo und Ch. rubra de Quito so *vollkommen* die von Hager beschriebene Reaction, dass sie sich von der der „Cortex Chinae ostindicus" durch nichts unterschied.

Bernatzik fand dann dass, wenn man eine Chinarinde mit einer spirituosen Lösung von Chinoidin besprützt und trocknet, stets dunkle harzige und bei genauer Besichtigung leicht erkennbare Flecke auf der Aussenseite der Röhren zurückbleiben, und dass sich dieselben, wenn man jene Lösung ins Innere der Röhren eingegossen hatte, besonders an den Enden der Röhren auf der Innenseite zeigen, so dass eine solche leicht erkennbare Imprägnirung der Rinden mit dem Chinoidin wohl selten geübt werden dürfte. Dagegen ist eine Imprägnirung der Rinden mit einer Lösung des Chinoidins in Essig oder verdünnter Salzsäure durch Anschauen nicht zu entdecken, es sey denn, dass die Lösung eine unnöthig starke Concentration gehabt hatte, weil nur in diesem Falle stellen-

weise dunklere Nüancirungen zu bemerken seyn dürften, und scheint daher die Imprägnirung mit einer verdünnten Lösung des Chinoidins in Essig oder verdünnter Salzsäure wohl meist angewandt zu werden. Die Verbindungen des Chinoidins mit Essigsäure und Salzsäure sind bekanntlich sehr hygroscopisch und in Wasser höchst leicht löslich, und verlieren daher die damit durchfeuchteten Rindenstücke, wenn man sie ohne künstliche Wärme trocknen lässt, ihre natürliche Sprödigkeit, sie behalten ein feuchtes Ansehen und werden durch die hartnäckig zurückgehaltene Feuchtigkeit etwas biegsam; lässt man sie aber unter Anwendung von Wärme scharf austrocknen, so verlieren die Chinoidinsalze ihre flüchtige Säure, und die Rindenstücke sind nicht mehr hygroscopisch und etwa eben so spröde, wie die mit der Chinoidinlösung nicht behandelten Stücke. Beide Fälle hat also eine Prüfung auf Chinoidin zu berücksichtigen, und wählt man für dieselbe von der vorliegenden Rindenmasse zweckmässig verdächtig aussehende Stücke aus:

a. War die Essigsäure oder Salzsäure durch scharfes Trocknen nicht beseitigt worden, so zerkleinert man die Rinde zu nicht über 1 Centimeter grossen Stücken und bringt davon 5 Grammen unter Stossen und Rütteln so in eine Proberöhre, dass sie auf dem Boden derselben einen möglichst kleinen Raum einnehmen, giesst so viel destillirtes Wasser darauf, dass die Rindenmasse davon nur eben durchtränkt und überdeckt wird, lässt unter öfterem Durchschütteln höchstens 1/2 Stunde lang kalt maceriren und filtrirt. Das so leicht lösliche Chinoidinsalz hat sich dann dem Wasser mitgetheilt und je nach der Menge demselben eine weingelbe bis tief bernsteingelbe Farbe ertheilt. Setzt man daher dem Filtrat einige Tropfen Natronlauge zu, so entsteht sogleich ein weisslicher Niederschlag, oder es scheidet sich das Chinoidin in groben käsigen Flocken ab, und wird dieser Niederschlag in der Proberöhre mit Aether geschüttelt, so löst er sich darin auf, und die Flüssigkeit theilt sich dann in 2 Schichten, wovon die untere wässrige durch aufgelöste Chinagerbsäure und Chinaroth tief gelb bis braun, die obere aber eine farblose Lösung von Chinoidin in Aether ist. Schüttelt man dagegen den durch Natron erzeugten Niederschlag (anstatt mit Aether) mit Chloroform, so bleibt die Mischung trübe, während das wieder abgeschiedene Chloroform beim Verdunsten das Chinoidin fast farblos zurücklässt; befeuchtet man dann diesen Rückstand mit 1 Tropfen Salzsäure, so löst er sich in wenig Wasser, und die Lösung erzeugt nun mit Chlorwasser und Ammoniak eine so vollkommene smaragdgrüne Färbung und Fällung, wie solches nur reines Chinin und Chinidin vermag.

Selbst wenn man der Chinarinde nur 0,2 Proc. Chinoidin, in Essig- oder Salzsäure gelöst, incorporirt und sie ohne Wärme getrocknet hat, so kann dieses durch die angegebene Prüfung noch in voller Schärfe erkannt werden, während mit Chinoidin nicht imprägnirte Chinarinden bei einer solchen Prüfung die erwähnten Phänomene nicht hervorrufen lassen, denn als Bernatzik alle ihm zu Gebote stehenden Chinarinden derselben unterwarf, bekam

er unter den angeführten Umständen mit destillirtem Wasser durchweg einen fast ganz farblosen Auszug, der sich mit Natronlauge nur gelblich oder bräunlich färbte (Reaction auf Chinagerbsäure), und nur bei den an Chinabasen reichen Rinden (China calisaya, Ch. rubra de Quito) daneben eine so leichte wolkige Trübung hervorbrachte, dass sie den Nachweis der Chinabasen nicht ermöglichte, vorausgesetzt, dass selbst die an Chinabasen reichsten Chinarinden bei der obigen halbstündigen Behandlung mit *kaltem* Wasser denselben nicht so viel von ihren Chinabasen mittheilen, um in dem Filtrat constatirt werden zu können, und darauf gerade gründet sich das Prügungsverfahren von Bernatzik, wodurch

b. aber nichts entschieden werden kann, wenn die Rinden nach dem Durchfeuchten mit der Chinoidinlösung in flüchtigen Säuren unter Anwendung von künstlicher Wärme scharf ausgetrocknet worden waren, oder wenn man den Rinden des Chinoidin ohne Säure (z. B. mit Alkohol oder Aether) incorporirt hatte. Das destillirte Wasser nimmt nun aus der Chinarinde das Chinoidin in der angeführten Temperatur und Zeit nicht auf, und höchst verdünnte Säuren können zum Lösen desselben nicht angewandt werden, weil z. B. ein auch mit nur 2 Proc. Essigsäure versetztes Wasser schon die Chinabasen aus unverfälschten Rinden auszieht. Dagegen erreicht man hier den Zweck am besten mit Chloroform, welches aus unverfälchten Chinarinden nichts von ihrem Gehalt an Chinabasen auszieht, wohl aber das durch die Verflüchtigung der Säuren in den Rinden frei gewordene Chinoidin, und man verfährt daher mit dem Chloroform in folgender Weise:

Von mit einer Loupe sorgfältig untersuchten Rinden bricht man alle aussen und innen verdächtig aussehende Theile, und namentlich die Enden ab, zerkleinert sie zu höchstens 1 Centimeter langen Stücken, mischt sie durch einander, schüttet davon 5 Grammen in eine Proberöhre, sucht sie durch Rütteln und Stossen möglich dicht auf dem Boden zusammen zu lagern, übergiesst sie so mit Chloroform, dass sie davon durchtränkt und nur eben überdeckt werden, verschliesst die Röhre, lässt unter häufigem Durchschütteln $1/2$ Stunde lang kalt maceriren und filtrirt. Von unverfälschten Chinarinden erscheint dann das filtrirte Chloroform farblos, aber von Chinoidin enthaltenden Rinden stark gelb bis bräunlich. Von dem Filtrat lässt man das Chloroform abdunsten, und constatirt den Rückstand als Chinoidin in gleicher Weise, wie vorhin in a. Beträgt die Menge des der Rinde incorporirten Chinoidins auch nur $1/2$ Procent, so tritt die smaragdgrüne Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak noch stark und ganz entscheidend auf, wofern nicht zu viel Chlorwasser zugesetzt war, indem sonst nur eine gelbe Färbung erhalten wird.

Mit dem Chloroform beginnt man die Prüfung einer Chinarinde auf incorporirtes Chinoidin und setzt dieselbe, wenn sich dabei wenig oder gar kein Chinoidin herausstellen sollte, mit dem durch Trocknen von Chloroform befreiten Rückstande oder mit einer neuen Rindenportion nach dem in a erörterten Verfahren

mit Wasser fort, wobei sich ein Gehalt an mehr oder weniger Essigsäure oder Salzsäure gebundenes Chinoidin ergeben würde.

In gleicher Weise führen beide Prüfungsweisen auch zur Entdeckung einer Verfälschung der Chinarinden mit Cinchonin und Cinchonidin, wenn man dieselben in Alkohol oder in verdünnten flüchtigen Säuren gelöst einer Rinde incorporirt hätte, indem diese freien Basen durch Chloroform und an solche Säuren gebundene Basen durch Wasser ausgezogen werden, während die natürlich in den Rinden vorkommenden Basen weder durch Chloroform noch durch Wasser ausgezogen werden, wenn man die Behandlung nicht mit mehr von diesen beiden Lösungsmitteln, sowie auch nicht warm und länger ausführt, wie unter a und b angegeben worden ist. Die erhaltenen Basen müssen dann natürlich durch ihre Reactionen constatirt werden.

Inzwischen hat Hesse (N. Jahrbuch der Pharmacie XC, 134) gefunden, dass die meisten Chinarinden bei ihrer directen Behandlung mit Chloroform geringe Mengen von den darin vorkommenden Chinabasen an dasselbe abgeben, in Folge dessen also die von Bernatzik angegebene Prüfung der Chinarinden auf eine Verfälschung mit Chinoidin nur unter einer gewissen Einschränkung als brauchbar erscheint.

Chinarinden durch Seewasser beschädigt. Im November 1871 waren aus dem Hafen von Savanilla 90 Ballen mit zusammen 11000 Pfund einer auf der Seereise bis Hamburg durch Seewasser beschädigten China nach Amsterdam gekommen und sollte dieselbe hier für Rechnung der Assecuranz verkauft werden. Makler hatten den Werth der anscheinend unbeschädigten Theile davon zu 17 Sgr. pro Pfund geschätzt; sie war ferner von 3 Sachverständigen chemisch geprüft worden, von denen der *eine* (d'Ally & Zonen) darin kein Chinin, der *andere* dagegen 4,33 Procent Chinabasen in Summa und darunter 1,47 Chinin, und der *dritte* 3,48 Proc. Chinabasen und darunter 2,85 Chinin gefunden hatten. Auch war De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1873 p. 65) um sein Urtheil über diese China angegangen worden, was er mit „in dubiis abstine" abgab, weil er das Resultat von d'Ally & Zonen für das wahrscheinlichste halten zu können glaubte, und weil er durch eine Selbstprüfung so rasch kein sicheres Urtheil erreichen konnte, als es verlangt wurde. Die inzwischen vorgenommene Verauctionirung ergab nur bei 4 Ballen 103 Cents (100 = 11 Sgr.), bei den übrigen nur 25 und so herunter bis zu 5 Cents pro Pfund. Nachher hielt es De Vry doch für interessant genug, den wahren Werth dieser China, den Einfluss des Seewassers und die Ursache der grossen Verschiedenheit in den Resultaten selbst gründlich zu erforschen; es gelang ihm dazu eine Portion des nach seiner Vorschrift daraus bereiteten Pulvers von d'Ally & Zonen und 2 Proben von nach seiner Vorschrift ausgewählten Rindenstücken von dem Handlungshause zu bekommen, um letztere selbst zu pulvern. Aus diesen 3 Proben bekam er dann nach seiner Analysirungs-Methode 2,66, 2,69 und 3,062 Procent

Chinabasen in Summa, so wie 0,8 0,81 und 0,87 Proc. Chinovasäure. — Von der Chinagerbsäure zeigte sich ein so geringer Gehalt, dass er die, übrigens weder von ihm noch von Anderen genauer pharmacognostisch gekennzeichnete Chinarinde als Gerbmittel zu industriellen Zwecken für unfähig erklärt. Diesen geringen Gehalt an Chinagerbsäure glaubt De Vry mit der Annahme erklären zu dürfen, dass dieser leicht lösliche Körper von dem Seewasser aufgenommen und durch dasselbe aus der Rinde weggeführt worden seyn könnte.

Als De Vry dann das direct aus der China erhaltene Gemisch von Chinabasen weiter optisch und analytisch prüfte, fand er, dass Aether von 4,08 Grammen desselben zwar 1,294 Grammen auflöste, dass aber darin so wenig wahres *Chinin* enthalten war, dass es für die Rinde nur 0,13 Procent betrug. Dagegen fand er in dem Gemisch der Basen sehr viel von der „amorphen Chinabase" und Cinchonin, ziemlich viel Cinchonidin etc.

Aus diesen Resultaten folgert De Vry mit Recht, dass diese China weder zur Fabrikation von Chinin noch zur Bereitung galenischer Arzneiformen in Apotheken fähig sey. In Betreff der Frage: was werden die Käufer mit dieser ganz werthlosen Rinde nun anfangen? glaubt er annehmen zu dürfen, dass man sie doch in die Apotheken einzuführen versuchen werde, und aus diesem Grunde fand er insbesondere eine Veranlassung, seine Erfahrungen darüber mitzutheilen und vor Aufnahme dieser China zu warmen. Ueberhaupt ist De Vry der Ansicht, dass jede Chinarinde, welche nicht allein durch Seewasser, sondern selbst auch durch süsses Wasser beschädigt worden ist, von dem Gebrauche in Apotheken ganz ausgeschlossen werden müsse und nur dann, wenn sie genügend wahres Chinin enthalte, zur Fabrikation desselben angewandt werden dürfe.

In Folge seiner Erfahrungen sieht sich De Vry endlich noch veranlasst zu demonstriren, wie wichtig und durchaus nöthig es für die Ermittelung des wahren Werths einer grösseren Menge von Chinarinde ist, 1) dass man aus der Masse möglichst viele verschieden aussehende und daher nicht gleichwerthige Rindenstücke auswählt, dieselben pulvert, das Pulver davon gehörig durch einander mischt und nun der Analyse unterwirft, 2) dass man das direct erhaltene Gemisch von Chinabasen nicht ohne Weiteres zur Abschätzung des Werths anwendet, auch nicht den in Aether davon auflöslichen Theil für wahres Chinin annimmt und danach den Werth abschätzt, sondern dass man alle darin enthaltenen Basen von einander trennt und jede derselben nach anhaltendem Trocknen bei + 100° auf dem Wasserbade für sich wägt, um sowohl nach deren summarischen als relativen Gehalt ein sicheres Urtheil begründen zu können, und 3) dass Jeder, der eine solche analytische Untersuchung ausführt und deren Resultate mittheilt, auch das bei jener befolgte Verfahren hinzufügt, um dem Leser ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der Resultate zu gewähren.

E. *Ausfuhr der Chinarinden aus Südamerika*. Nach einer Mittheilung in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 1040“ hat die Nachfrage nach südamerikanischen Chinarinden, ungeachtet der begonnenen Concurrenz der Culturrinden aus Holländisch- und Englisch-Indien, in der letzten Zeit immer mehr zugenommen. Wenigstens sind nach erwähnter Mittheilung allein aus Columbien durch den Hafen *St. Martha*

1870 nur 1846643 Pfund, im Werth = 63770 Pfd. St.
1871 schon 3415149 „ „ „ = 133791 „ „

exportirt worden. Insbesondere steigerte sich die Nachfrage für die Vereinigten Staaten von Amerika, denn während in den 5 Jahren 1865—1869 im Durchschnitt alljährlich nur 300 Suronen nach New-York eingeschifft worden waren, betrug die Spedition dahin

1870 schon 2000 Suronen und
1871 sogar 8500 „

Ausserdem betrug die Ausfuhr aus dem vorhin genannten Hafen für

	1870	1871	
Grossbritannien . . .	11100	14400	Suronen.
Frankreich	1100	2100	„
Deutschland	?	660	„

Welche Chinarinden diese Sendungen betrafen, ist dabei nicht speciell angegeben worden. Natürlich gesellen sich dazu noch die nicht angegebenen, aber gewiss auch sehr grossen Quantitäten von Chinarinden aus den übrigen Theilen der natürlichen Chinazone.

China alba de Payta. Im Jahresberichte für 1870 S. 140 sprach Ref. die Vermuthung aus, dass diese Rinde, worin Hesse das S. 100 dieses Berichts weiter besprochene *Paytin* entdeckt hat, vielleicht die *China alba granatensis* von Delondre & Bouchardat betreffen könne, welche Vermuthung aber schon durch Flückiger's mikroscopische Untersuchung (Jahresb. für 1872 S. 132) nicht wahrscheinlich zu seyn schien. Ref. hat darauf ein Stück von der wahren China alba granatensis von D. & B. an Flückiger gesandt, um sie mit der Rinde von Hesse zu vergleichen, und theilt mir nun Flückiger brieflich mit, dass er sie im anatomischen Bau völlig verschieden davon befunden habe, so dass also auch hierdurch der Ursprung der China alba de Payta nicht weiter aufgeklärt erscheint.

Remigia Vellozii. Bekanntlich liefert diese brasilianische Cinchone zum Theil die Rinde, welche

China da Serra s. *brasiliensis de Minas* genannt worden ist, und welche aus früheren Nachrichten kaum mehr als den Namen nach bekannt geworden ist. Eigentlich richtig muss sie

Cortex Remigiae Vellozii genannt werden. Durch Herrn Dr. de Paula Fonseca in Rio de Janeiro hat nun Vogl (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 517) eine Por-

tion dieser Rinde erhalten und ist er dadurch veranlasst, dieselbe eingehend pharmacognostisch zu beschreiben, während Nowak (das. S. 518) sie einer chemischen Untersuchung unterwarf.

Die Rinde besteht aus meist unansehnlichen, 1,5 bis 2 Mm. dicken Stücken von vorherrschend rothbrauner Farbe, mit stark gerunzelter Aussenfläche und meist einen Holzsplitter tragender Unterfläche, so wie aus stielrunden, etwa 5 bis 6 Mm. starken Stücken einer etwas hin- und hergebogenen holzigen, von einer sehr dünnen, rothbraunen und zart längsrunzlichen Rinde bedeckten Wurzel. Der Geschmack der Rinde ist stark und anhaltend rein bitter.

Die *jüngere* Rinde zeigt unter dem dünnen Periderma eine ziemlich stark entwickelte Mittelrinde aus etwas tangential gestrecktem dünnwandigen Parenchym ohne Steinzellen und ohne Milchgefässe. Die Innenrinde ist sehr unregelmässig zusammengesetzt, aus 2 bis 3 Zellen breiten, nach aussen stark erweiterten Haupt- und 1 Zelle breiten grossen Nebenstrahlen, sowie aus kleinzelligen, mit sehr spärlichen, zerstreuten, am Querschnitt meist rundlichen, ziemlich weitmündigen Stabzellen versehenen Baststrahlen.

Die *ältere* Rinde erscheint am Querschnitt harzig glänzend, dunkelbraun, ohne deutliche Structur unter der Loupe; das starke Periderma enthält in seinen Zellen eine schwarzbraune, in Kalilauge lösliche Inhaltsmasse. Die aus stark tangential gestrecktem Parenchym zusammengesetzte Mittelrinde zeigt einzelne zerstreute, ziemlich stark verdickte Steinzellen, die Innenrinde stark nach aussen verbreiterte, grosszellige Markstrahlen und in den auffallend kleinzelligen Markstrahlen vorwiegend zu unregelmässigen radialen lockeren Bündeln angeordnete Stabzellen. Diese letzteren sind etwa 0,24 bis 0,8 Mm. (meist 0,3 bis 0,6) lang, bei einem Durchmesser von 0,04 bis 0,06 Mm., häufig etwas knorrig verbogen, hin und wieder bis zur Steinzellenform verkürzt, beiderseits gestumpft oder abgerundet, am Querschnitt meist rundlich und alle mit offenem Lumen versehen. Sie sind von sehr engen Siebröhren begleitet. Krystallzellen scheinen dagegen auffallenderweise ganz zu fehlen.

Beim Betrachten unter Wasser erscheinen die Parenchymzellen mit Stärkmehl erfüllt, neben einer bräunlich-gelben, formlosen Masse, die Zellenwände vollkommen farblos. In zerstreuten und gruppenweise vereinigten Zellen findet sich ein rothbrauner oder orangebrauner harzartiger Inhalt. Eisenlösung färbt den formlosen Inhalt der Stärkezellen schmutzig grün, den oben erwähnten harzigen dagegen fast schwarz. Aetzkali löst den gesammten Inhalt mit braungelber Farbe, wobei in den zerstreuten oder gruppirten, oben angeführten Zellen nach dem Auswaschen im Wasser ein schön carminroth gefärbter Innenschlauch sichtbar wird. Alkohol löst theilweise, heisses Wasser so gut wie vollständig den formlosen Antheil des Zelleninhalts. — Mit nicht zu concentrirter Kali- oder Natronlauge oder Kalkwasser erwärmte Schnitte

lassen keine Spur von etwa als Chinabasen zu deutenden Krystallen erkennen.

Nowak richtete seine chemische Untersuchung vorzugsweise auf den Gehalt an einer organischen Base, allein eine solche war nicht darin zu erkennen. Er fand darin nur eine Eisen-grünende Gerbsäure, Dextrin, Pektinstoffe, Pflanzenschleim und, als bitter schmeckenden Bestandtheil *Chinovin* oder *Chinovasäure*, welche beiden letzteren Körper er durch Reactionen constatirte.

Die Rinde gab 12,2 Proc. Asche, welche wiederum 7 Proc. Eisen und 21 Proc. Kieselerde, und im Uebrigen Kali, Natron, Kalk, Talkerde, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Chlor enthielt.

Oleineae. Oleineen.

Olea europaea. Ueber die Olivenöl-Industrie in Syrien hat Jago (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 607) genauere Nachrichten mitgetheilt. Die Pflanzungen des Olivenbaums finden sich durch ganz Syrien, vorzugsweise in den Ebenen von Safet, Nagareth und Naplus längs der Küste zwischen Lattakia und Naplus, und sollen angeblich alljährlich 1/2 Million neuer Bäume angepflanzt werden, womit gleichen Schritt haltend die Ausfuhr von Olivenöl immer grösser wird, so dass diese Industrie für Syrien eine grosse Bedeutung erhalten wird. Boden und Klima sind den Olivenbaum in Syrien sehr günstig und bedarf er auch wenig Pflege, nur muss der Boden 2 bis 3 Mal im Jahre umgepflügt werden. Die Ernte der Früchte geschieht in den Monaten September und October, und werden sie in so roher Weise von den Bäumen mit Stöcken abgeschlagen, dass dadurch jedes zweite folgende Jahr eine spärliche Erndte bedingt zu werden scheint. Die zum Abpressen des Oels dienenden Pressen sind alterthümlicher Construction und soll in ganz Syrien nur eine europäische Presse existiren. Im Jahr 1871 sollen aber doch schon gegen 960000 Pfund Olivenöl gewonnen worden und 1 Oke (= 1200 Grammen) für 5 1/2 bis 8 Piasters (110 P. = 1 Pfund Sterling) verkauft worden seyn. Etwa die Hälfte des Oels wird zur Fabrikation von Seife verwendet, 1/4 desselben direct zu Speisen und als Brennöl, und das übrige 1/4 wird exportirt, welche Ausfuhr sich aber in dem Maasse vergrössern wird, als man das amerikanische Petroleum immer ausgedehnter zum Brennen in Gebrauch zieht. Das bei Sidon gewonnene Olivenöl soll eine so feine Qualität besitzen, wie ein in Europa gewonnenes Oel überhaupt nur haben kann, und die feineren Sorten sollen dem italienischen Olivenöl ganz entsprechen.

Umbelliferae. Umbelliferen.

Pastinaca sativa. Aus den Früchten dieser Umbellifere hat Renesse (Ann. der Chem. und Pharm. CLXI, 80) das flüchtige

Oel abdestillirt und untersucht, wobei er analoge Resultate erhielt, wie Zincke (Jahresb. für 1869 S. 85 und 1871 S. 96) mit dem Oel aus den Früchten von Heracleum Sphondylium. Denn während dieses Heracleum-Oel sich als ein Gemisch von

Octyl-Alkohol = $C^{16}H^{36}O^{2}$
Essigsaurem Octyloxyd = $C^{16}H^{34}O + C^{4}H^{6}O^{3}$
Capronsaurem Octyloxyd = $C^{16}H^{34}O + C^{12}H^{22}O^{3}$
Buttersaurem Hexyloxyd (Capronyloxyd) = $C^{12}H^{26}O + C^{8}H^{14}O^{3}$

und etwas freier *Essigsäure* und *Capronsäure* ergeben hat, zeigte sich jetzt das Pastinaköl der Hauptsache nach als

Buttersaures Octyloxyd $+ C^{16}H^{34}O + C^{8}H^{14}O^{3}$

mit nur kleineren Mengen von in niedrigeren und in höheren Temperaturen siedenden Körper gemengt.

Die Pastinakfrüchte enthalten nicht viel von dem Oel, und geben erst 90 Pfund derselben durch Destillation mit Wasser so viel davon, um damit die Untersuchung ausführen zu können. Das erhaltene Oel war wasserhell und klar, roch nicht unangenehm, schmeckte gewürzhaft, reagirte völlig neutral, hatte 0,8672 spec. Gewicht bei + 17°,5 und gab mit zweifach-schwefligsaurem Kali keine krystallisirende Verbindung. Bei der Destillation für sich destillirte der grösste Theil desselben zwischen + 244 und 245° über, und dieser Theil war, wie schon erwähnt, das buttersaure Octyloxyl, empirisch = $C^{24}H^{48}O^{4}$, was Renesse nicht bloss durch diese Analyse, sondern auch durch Behandeln mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol constatirte, indem sich durch dasselbe einerseits Octyl-Alkohol = $C^{16}H^{36}O^{2}$ und anderseits buttersaures Kali = $KO + C^{8}H^{14}O^{3}$ erzeugte, ersterer mit allen Eigenschaften von Octyl-Alkohol ausgestattet, und letzteres die *Buttersäure* enthaltend, welche im Jahresberichte für 1871 S. 370 als *primäre* oder *normale* bezeichnet worden ist, insbesondere weil sie einen Siedepunkt von +164 bis 165° auswies.

In der unter 244° von dem Oel überdestillirten Portion wurde *propionsaures Octyloxyd* gefunden.

Renesse hat den dabei erhaltenen Octyl-Alkohol in *Octyljodid* und dieses wiederum durch Ammoniak in *Octylamin* verwandelt, worauf ich hier hinweise.

Ferula tingitana L. Eine 1871 auf dem Londoner Markt erschienene neue und grössere Sendung des nach Lindley (Jahresb. für 1845 S. 52) von dieser Dolde abstammenden

Ammoniacum africanum hat Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 741) benutzt, um die Geschichte, Existenz und Beschaffenheit dieser noch so wenig bekannten und unsicheren Drogue ausführlicher, wie bisher geschehen, abzuhandeln.

Schon 1857 war aus Mogador (Seestadt von Marokko in Nordafrika) ein kleiner Posten davon nach London gekommen, diese neue grössere Zufuhr dagegen betrug 37 Ballen, ob sie aber auch von Mogador exportirt worden war, konnte Hanbury nicht sicher erfahren, wiewohl daran nicht zu zweifeln ist, indem er eine

Probe, welche der mit Mogador in Verbindung stehende englische Droguist Morioseph express daher hatte mitkommen lassen, vollkommen damit übereinstimmend fand, nur dass man auf Anforderung jenes Droguisten reinere Stücke dazu gewählt hatte.

Aus den Angaben der von Hanbury aufgefundenen früheren Schriftsteller über diese Drogue geht nun entschieden hervor, dass dieses afrikanische Ammoniacum wirklich und als eine von dem „Persischen Ammoniacum von Dorema Ammoniacum" verschiedene Drogue existirt, dass es von der Ferula tingitana L. gewonnen wird, dass es das *ἀμμωνιακόν* betrifft, dass es schon in alten Zeiten ein Handelsartikel war und auch noch jetzt ist, aber eigentlich nur für Aegypten und Arabien, selten für Europa, und dass man es sowohl in Marokko als auch in Aegypten und Arabien anwendet, insbesondere als Räucherungsmaterial, weshalb Galenus, Paulus Aeginetia, Oribasius, Trallianus und Actuarius dasselbe auch *Thymiama* und *Suffinum* nennen.

Ein englischer Kaufman Jackson, welcher 16 Jahre in Marokko verweilte, gibt in seinem Werke „Account of the Empire of Marocco, London 1809" über das afrikanische Ammoniacum an, dass dasselbe dort von einer riesigen Fenchelart, welche im Arabischen *Feshook* heisse und welche in den Ebenen des Innern, namentlich bei El Araiche und M'Sharrah Rummellah häufig wachse, in der Art gewonnen werde, dass man Einschnitte in dieselbe mache, aus denen es dann als Milchsaft herabtropfe und da so mit Erde verunreinigt werde, dass die Drogue sich nicht für den Londoner Markt eigne.

Lindley (Jahresb. für 1845 S. 52) bekam dann aus Tanger in Nordafrika einige Exemplare der Dolde nach England zugesandt und bestimmte sie für die *Ferula tingitana* L.

Dr. Leared, der sich im vorigen Jahre kurze Zeit in Marokko aufgehalten hatte, theilte Hanbury mit, dass die Stammpflanze des afrikanischen Ammoniacums dort *Kelth* genannt werde, dass sie nach dem ersten Regen schnell aufwachse, dass ihr Gummi nur wenig nach Europa exportirt, sondern grösstentheils von Pilgern nach Aegypten und Mekka mitgenommen werde, um da als Räucherwerk verwandt zu werden, dass Mazagan der Haupt-Ausfuhrs-Hafen sey und Mogador nur wenig ausführe. Die Seeleute nennen die Drogue *Fasoy*, und als Dr. Leared zu Schiff aus dem Hafen Mazagan seinen Rückweg antrat, hatte dasselbe 25 Suronen davon an Bord, die es in Gibraltar absetzte, um sie von hier nach Alexandrien zu befördern.

Das afrikanische Ammoniacum der oben erwähnten neuen grösseren Sendung bestand nach Hanbury aus grossen, dunklen, dichten und schweren Massen, entstanden durch Zusammenkleben von Thränen eines Gummiharzes von harter wachsartiger Consistenz. Die Thränen waren matt, weiss, milchweiss, blass grünlichgelb, rehfarbig, stellenweise auch dunkelbraun und schwärzlich, und untermengt mit vielen erdigen und vegetabilischen Beimischungen. Die Drogue besass einen schwachen Geruch, der nicht

an persisches Ammoniak erinnerte, und einen zwar schwachen, aber anhaltend scharfen Geschmack.

Moss (Pharm. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 742) hat dieser Abhandlung eine chemische Untersuchung des afrikanischen Ammoniacums angeschlossen.

Dieses afrikanische Ammoniacum erweicht leichter zwischen den Fingern wie das persische, und bewahrt dann auch länger diese Weichheit. Es färbt sich durch eine Lösung von Chlorkalk nicht orangegelb, wie solches mit dem persischen der Fall ist. Durch verdünnte Salpetersäure wird das afrikanische Ammoniacum beim schwachen Erwärmen hellgelb, schwammig und schwimmt dann auf der Oberfläche der Säure; concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig, aber beim Erwärmen erfolgt plötzlich eine sehr heftige Reaction und unter Entwickelung dicker braunrother Dämpfe erzeugt sich eine aufgequollene blass citronengelbe Masse, die dann nelkenbraun und um so dunkler wird, je länger die Säure darauf einwirkt, und sich in der Säure auch auflöst, aber durch Wasser daraus wieder abgeschieden wird. Dieselbe löst sich auch in Alkohol, und sie besitzt ein bedeutendes Färbe-Vermögen.

Das afrikanische Ammoniacum erweicht ferner bei + 100° und schmilzt dann, wobei es *Wasser* und *flüchtiges Oel*, beide zusammen = 4,290 Procent, abgibt; in stärkerer Hitze verkohlt und verbrennt es, wobei es schliesslich 13,47 Proc. Asche hinterliess, welche hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk und Sand bestand, aber auch Eisenoxyd, Thonerde und Gyps enthielt.

Ein 70procentiger Alkohol zog 67,76 Proc. eines Harzes daraus aus, welches röthlich braun, glänzend und so weich und elastisch war, dass es leicht Nageleindrücke annahm und diese sich nur kurze Zeit erhielten. Es war auf dem Bruch muschelig, roch schwach und wie die Drogue selbst, schmeckte nicht auffallend, schmolz bei + 38°,5, löste sich leicht in fixen Alkalien, auch in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und Wasser schied es daraus wieder ab. Die Lösung in Alkohol röthete Lackmus.

Aus dem von Alkohol hinterlassenen Rückstande löste heisses Wasser 9,014 Proc. (für die Drogue berechnet) eines dunkelbraunen und spröden Gummi's auf, welches schwach bitter schmeckte, ohne Flamme verbrannte und beim Einäschern eine weisse Asche hinterliess, die aus kohlensaurem Kalk bestand. Die Lösung dieses Gummi's in Wasser gab mit Bleizucker keinen, mit Bleiessig dagegen einen starken Niederschlag; auch bildete oxalsaures Ammoniak eine Fällung. Salpetersäure bildete mit dem Gummi Oxalsäure.

Der von heissem Wasser nicht gelöste Rückstand betrug dann für die Drogue 18,850 Proc. und bestand dann aus rothem Sand, Kalk, Strohhalmen, Samen etc. mit einer bassorinartigen Substanz.

Die hierbei erzielten Resultate stellt nun Moss vergleichend mit den früher von Hagen von dem persischen Ammoniacum erhaltenen Resultaten zusammen:

	Afrikanisches		Persisches
Harz	67,760		68,6
Gummi	9,014		19,3
Aetherisches Oel und Wasser	4,290		2,8
Unlöslicher Rückstand	18,850	Kleber	5,4
	99,914	Extractivstoff	1,6
		Sand	2,3
			100

Einen Gehalt an *Schwefel* konnte Moss in dem afrikanischen Ammoniacum nicht auffinden. — Uebrigens geht aus allen vorstehenden Angaben wohl hinreichend hervor, dass dasselbe von dem bei uns officinellen persischen Ammoniacum so wesentlich verschieden ist, dass es dafür nicht angewandt werden darf.

Dorema ammoniacum. Da dem von dieser Dolde herkommenden und officinellen *Persischen Ammoniacum* bei der Characterisirung von einigen Autoren ein Gehalt an Schwefel beigelegt wird, von andern aber auch nicht oder ganz mit Stillschweigen übergangen wird, so hielt es Moss (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 761) bei Gelegenheit seiner Untersuchung des vorhergehenden afrikanischen Ammoniacums der Mühe werth, beide Sorten genau darauf zu studiren und die obige Frage zu entscheiden.

Von der Ansicht ausgehend, dass der Schwefel, wenn er wirklich vorhanden sey, ähnlich, wie beim Stinkasant, in Gestalt eines schwefelhaltigen Oels darin vorkomme, suchte er beide Droguen zu oxydiren um die dann erzeugte Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt zu constatiren. Das Einfachste wäre nun wohl gewesen, die Droguen dazu angemessen mit Salpetersäure zu behandeln, allein die Schwierigkeit, sich eine von Schwefelsäure völlig freie Salpetersäure zu verschaffen (über eine solche sollte aber doch wohl jeder Chemiker und Pharmaceut zu disponiren haben, Ref.), liess ihm einen anderen Weg einschlagen, nämlich den, dass er reine Thränen von beiden Droguen mit der 8fachen Menge Salpeter verpuffte, die erkaltete Masse in Wasser löste, die Lösung mit reiner Salzsäure übersättigte und nun mit salpetersaurem Baryt versetzte, wodurch selbst nach 3 Tagen keine Trübung erfolgte. — Wäre übrigens auch eine Trübung erfolgt, so würde daraus noch kein Gehalt an Schwefel in dem Sinne folgen, wie er von einigen Schriftstellern wohl verstanden seyn dürfte, indem ja in jedem Gummiharze, wenn man auch reine Thränen davon anwendet, wohl eine geringe Menge von einem schwefelsauren Salz vorkommen dürfte. Ref. —

Menispermeae. Menispermeen.

Cissampelos Pareira. Für dieses Mal mag diese Menispermee hier für den Uebergang von einem langjährigen Irrthum zur Wahrheit noch an der Spitze eines Referats über eine Arbeit von Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 81 und 102) figuriren, worin derselbe, gleichwie Flückiger (Jahresb. für 1869 S. 87), mit der von ihm schon häufig bewährten Genauigkeit und Gründlichkeit unzweifelhaft nachweist, dass die 1648 durch Piso in Europa bekannt gewordene

Radix Pareirae bravae bestimmt nicht von dem genannten Lianengewächs erzeugt wird. Flückiger's Nachweisungen haben dadurch eine weitere Begründung, Erweiterung und überhaupt volle Bestätigung erfahren; sie scheinen Hanbury nicht bekannt gewesen zu seyn, wenigstens hat er sie nicht erwähnt.

Zunächst erstrebte Hanbury den Besitz authentischer Wurzeln und Stämme von der wahren Cissampelos Pareira L., und gelang ihm derselbe auch durch Wilson, den Director des botanischen Gartens zu Bath auf Jamaika, wo diese Pflanze ihre Heimath hat. Allein beide Theile derselben hatten durchaus keine Aehnlichkeit mit allen den, schon beim ersten Anblick sich bestimmt verschieden erweisenden Droguen, welche in den letzteren Zeiten als Pareira brava im Handel aufgetreten sind, und handelte es sich daher nun um eine genaue und sichere Kunde derjenigen Drogue darunter, welche als die ursprünglich erprobte und wegen ihrer medicinischen Bedeutung berühmt gewordene wahre Pareira brava angesehen werden muss, um darauf ihren Ursprung botanisch zu constatiren. In ersterer Beziehung konnte natürlich nur die Geschichte der Pareira brava sicheren Aufschluss geben:

Aus den Angaben und der Abbildung von Piso schien zu folgen, dass die Stammpflanze vielleicht die *Cissampelos glaberrima* St. Hil. seyn könne, welche Liane die Portugiesen *Caapeba, Cipo de Cobras* und *Herva de Nossa Senhora* nennen. Inzwischen zeigte sowohl ein Exemplar dieser Pflanze als auch die Wurzeln derselben, welche Hanbury der Gefälligkeit seines Freundes J. Correo de Mello zu Campinas in der Provinz S. Paulo verdankte, ebenfalls keine Uebereinstimmung mit den Pareira brava genannten Droguen des Handels. Piso gebraucht nicht den Namen Pareira brava, und ist dieser Name für die wahre Drogue erst seit 1710 von europäischen Schriftstellern gebraucht worden, als Linné die Ciss. glaberrima irrigerweise mit seiner Cissampelos Pareira zusammen geworfen hatte und man sie davon ableiten zu müssen glaubte.

Die wahre Pareira brava ist wegen ihres Rufs als Heilmittel sicher zuerst durch Portugiesen aus Brasilien nach Europa und zwar nach Lissabon und von hier aus wiederum durch die Gesandten von Louis XIV und XV (Markgraf Amelot und Rouillé) nach Paris gekommen, wo 1710 die Französische Aca-

demie davon Notiz nahm und Geoffroy mit einer genauen medicinischen Erforschung derselben beauftragte, an welcher dann auch der Leibarzt Helvetius sich betheiligte, und deren Resultate sehr lobend ausfielen. Beide standen mit dem berühmten Sloane in Briefwechsel und ist auch dieser mit einer der ersten gewesen, welcher die wahre Pareira brava in Frankreich und England einführte, und besitzt namentlich das British Museum in London von ihm noch jetzt viele Proben von der wahren Pareira brava aus verschiedenen Quellen und aus ungleichen Zeiten, welche Hanbury völlig mit einander übereinstimmend fand.

Geoffroy hat von der wahren Pareira brava die folgende Beschreibung gegeben: Es ist eine finger- bis kinderarm-dicke, holzige, harte, gewundene Wurzel, aussen rauh, dunkel gefärbt, und mit vielen theils der Länge und theils der Quere nach laufenden Runzeln versehen, innen schmutzig gelblich und mit vielen so verknüpften holzigen Fasern versehen, dass die Wurzel auf einem Querschnitt mehrere concentrische Ringe zeigt, strahlig durchschnitten mit zahlreichen vom Centrum zur Peripherie gehenden Fasern. Die Wurzel ist geruchlos, schmeckt bitterlich und zugleich etwas süss, ähnlich dem Süssholz.

Pomet endlich hat 1692 die in Paris gesehene und von Tournefort empfangene wahre Pareira brava so beschrieben und abgebildet, dass sie danach gut erkannt werden kann.

Hierauf suchte Hanbury in jüngster Zeit, um die Stammpflanze der wahren Pareira brava sicher feststellen zu können, die dazu nöthigen Theile von derselben zu erlangen, wozu ihm seine Bekanntschaft in Brasilien befriedigend zu Hülfe kam; er erhielt nämlich

1) von Peckolt in Cantagallo, gerade der Provinz, worin die wahre Pareira brava wächst, ausser Herbarien-Exemplaren, zweierlei Wurzeln davon mit den brasilianischen Namen bezeichnet a) mit *Butua* oder *Pareira brava legitima* und b) mit *Butinha* oder *Pareira brava miuda* (kleine). Hanbury konnte darin jedoch keine wesentliche Verschiedenheit erkennen und hat ihm Peckolt auch nachher mitgetheilt, dass der Unterschied nur im Habitus begründet sey, abhängig davon, dass die erstere an trockneren Orten wachse als die letztere.

2) von Correo de Mello in Campinas (S. Paulo) getrocknete Wurzeln und zweierlei Herbarien-Exemplare als Stammpflanzen derselben, bezeichnet a) mit *Parreira brava pequena* (kleine) oder *Abuta pequena* und b) mit *Parreira brava*. Alle Proben stimmten mit denen von Peckolt völlig überein.

3) von der Firma Hearon, Squire & Francis in Rio Janeiro einige Blätter tragende Wurzeln von der *Pareira brava, large Leaf* und von der *Pareira brava, small Leaf*. — Von beiden hat die pharmaceutische Gesellschaft in London ebenfalls Proben erhalten.

Als Hanbury nun die so zu seiner Disposition gekommenen Wurzeln genau und vergleichend untersuchte, fand er die von

Sloane (im British Museum), von Peckolt, von Correa de Mello und auch von Francis nicht allein unter sich, sondern auch mit der Abbildung von Pomet vollkommen übereinstimmend, und war er damit also wegen der Authenticität des Materials in den Besitz und zur sichern Kenntniss der wahren Pareira brava gekommen. Hieran knüpfte sich nun endlich die zweite Frage: welche Pflanze ist es, die die wahre Pareira brava liefert? Auch hierzu hatte Hanbury das Material in Händen, um durch Vergleichung desselben mit den Menispermeen im Herbarium des britischen Museums die richtige Stammpflanze zu constatiren, indem sie sich dabei unzweifelhaft als

Chondodendron tomentosum Ruiz & Pav. herausstellte. Dieselbe ist von Decandolle „Cocculus Chondodendron", von St. Hilaire und von Eichler „Cocculus platyphylla" und von Miers „Botryopsis platyphylla" genannt worden. Mit ihr stimmt auch die „Cissampelos Abutua" von Vellozo gut überein. — Miers ist der Meinung, dass man „Chondrodendron" schreiben und sprechen müsse, aber Hanbury findet es angemessener, den ursprünglichen Namen nicht zu verändern.

Diese Menispermee ist in mehreren Provinzen von Brasilien einheimisch. Die Brasilianer nennen sie *Butua* oder *Abutua* und die alten portugiesischen Colonisten *Pareira brava* d. h. wilden Wein. Die Ableitung der wahren Pareira brava von derselben ist übrigens nicht mehr ganz neu, indem sie schon Guibourt (Hist, nat. des Drog. simpl. 4 Edit. III, 672) für entschieden richtiger erklärt hat, als von Cissampelos Pareira L.

Was nun die Beschreibung der wahren Pareira brava anbetrifft, so erklärt Hanbury die schon vorhin mitgetheilte von Geoffroy sehr zutreffend, er ergänzt sie aber theils mit einigen Zusätzen und theils mit guten Holzschnitten.

Bei den, ihm vorliegenden sehr zahlreichen Wurzelproben beobachtete er nur unbedeutende Abweichungen. Sie alle betreffen Stücke von einer gebogenen und rankenden Wurzel, haben Längsrunzeln, Querrisse, Einschnürungen oder Erhabenheiten. Aussen sind sie schwärzlich braun und innen hell gelblichbraun gefärbt. Die von Francis sind junge Wurzeln und oben mit grünen Resten von Stengeln besetzt; an Peckolt's Exemplaren sind diese grünen Stengel völlig erhalten, etwa fingerdick und mehrere Fuss lang. Die Wurzel erscheint so mit Säften erfüllt, dass sie auf einem Schnitt mit dem Federmesser mehr einem harten Fett oder Wachs ähnlich aussieht als einem fasrigen Holz. Auf dem Querschnitt zeigt sie nicht die regelmässigen und schön begrenzten Zonen, wie die gewöhnliche falsche Pareira brava. In der Chondodendron-Wurzel befindet sich eine grosse ausgezeichnete Centralsäule, zusammengesetzt aus Keilen, die von der gewöhnlichen Achse divergiren, um welche herum nur wenige concentrische Ringe folgen, die von keilförmigen, oft unregelmässigen, zerstreuten und unbestimmten Strahlen durchschnitten sind. Die Achse ist nicht häufig excentrisch. Die Wurzel von Chondo-

dendron tomentosum kann mit dem Stamm derselben nicht verwechselt werden. Auf der hier angeschlossenun Tafel stellt Fig. 1 ein echtes Wurzelstück und Fig. 2 drei Querschnitte von verschiedenen Wurzelstücken dar, wodurch weit einfacher und sicherer eine genaue practische Kenntniss der wahren Pareira brava erreicht wird, als durch weitläufige Beschreibungen, so dass Ref die Zeichnungen von Hanbury hier nicht fehlen lassen zu dürfen glaubte.

Hanbury ist nun der Ansicht, dass hinführo die Wurzel dieses Chondodendron tomentosum allein nur medicinisch verwandt werden dürfe, weil sie es sey, welche ursprünglich medicinisch erprobt und angewandt worden sei und welche den Ruf einer Radix·Pareirae bravae begründet habe. Diesen Namen dürfte man der Wurzel aus Gründen, die im Jahresberichte 1869 S. 89 vorgelegt wurden, auch wohl in Zukunft für die Praxis belassen, wenn es auch wissenschaftlicher erscheint, ihn nach der nun sicher erkannten Stammpflanze abzuändern. — Ref knüpft hieran auch noch die Bemerkung, dass es diese Wurzel von Chondodendron tomentosum war, worin er 1838 sein *Pelosin* (Cissampelin) entdeckte, und dass er auch jetzt noch die Eigenthümlichkeit desselben aufrecht erhält, wiewohl Flückiger (Jahresb. für 1869 S. 92) dasselbe mit Buxin, Bebeerin, Paricin etc. zusammen zu werfen gesucht hat. Uebrigens könnte man diese Base jetzt wissenschaftlicher *Chondodendrin* nennen.

Hierauf characterisirt Hanbury die *Wurzel* und den *Stamm* von der auf Jamaika wachsender Cissampelos Pareira L. Beide Theile derselben sind einander fast gleich, selten im Durchmesser bis zu 1 Zoll dick und an manchen Orten nur so dick wie ein Gänsekiel, auch zeigen sie auf einen Querschnitt keine concentrische Ringe. Auf der angeschlossenen Tafel stellt Fig. 3 das Bild eines Querschnitts vom Stamm der wahren Cissampelos Pareira von Jamaika dar, und da nun das Bild der Wurzel damit übereinstimmt, so wird ein Blick lehren, dass von dieser Menispermee weder die Wurzel noch der Stamm als Radix Pareirae bravae in unserem Handel vorgekommen zu seyn scheint. Ausserdem hat sie ja auch eine andere Heimath. Dagegen bespricht Hanbury noch einige falsche Droguen ganz kurz, welche für die echte im europäischen Handel wirklich vorgekommen sind, nämlich

a) Eine Pareira brava des englischen Handels, welche weit grösser und holziger ist. Die innere, den meisten Droguisten wohl bekannte Structur derselben ist sehr merkwürdig, indem dieselbe aus einer Reihe von excentrischen Schichten besteht, welche sich meist und ausschliesslich nach einer Richtung entwickelt haben, wie solches auf der hier angeschlossenen Tafel die Fig. 4 vortrefflich kennzeichnend darstellt. Ueber den Ursprung derselben ist nichts festgestellt und von der Cissampelos Pareira stammt sie jedenfalls nicht, man kann sie nach ihrer Structur aber wohl einer Menispermee zuschreiben, und unentschieden bleibt es, ob sie den Stamm oder die Wurzel derselben betrifft. Ref. hat sie häufig als Radix Pareirae bravae im Handel und Apotheken angetroffen.

b) In den letzten Jahren ist auch die so eben unter a) besprochene Drogue im englischen Handel seltener geworden, und hat man dafür eine völlig wirkungslose Drogue eingeführt, welche aus cylindrischen holzigen Knüppeln besteht, deren innere Strucktur nicht sehr von der in a) besprochenen Drogue abweicht, im Allgemeinen aber weniger excentrischen Schichten und stets einen bestimmten centralen Markkörper besitzt. Das Holz ist geschmacklos und scheint häufig durch Dämpfe beschädigt zu sein. Nach Hanbury muss sie strenge von einem pharmaceutischen Gebrauch ausgeschlossen werden.

c) In Südamerika sind auch noch einige andere Sorten von Pareira brava bekannt. *Eine* derselben, von der sich gegenwärtig eine Partie auf dem Londoner Markt befindet, ist wegen ihrer Grösse und wegen ihrer feinen gelben Farbe merkwürdig. Sie schmeckt sehr bitter und enthält wahrscheinlich Berberin. Eine *andere* Sorte wird von der *Abuta rufescens* Aubl. gewonnen, welche Menispermee in Guiana und dem nördlichen Brasilien einheimisch ist. Hanbury erhielt diese Sorte von Correa de Mello unter dem Namen *Abutua grande* oder *Parreira Brava grande;* dieselbe zeigt zahlreiche, von sehr characteristischen dunklen Markstrahlen durchschnittene concentrische Schichten, ist in den Zwischenräumen derselben weiss und reich an Stärke. Diese mithin sehr characteristische Sorte hat Hanbury noch nicht im Handel gesehen.

Schliesslich bemerkt Hanbury, dass die Wurzel von Chondodendron tomentosum in Brasilien noch immer als Heilmittel im grossen Ansehen stehe, und dass sie auch europäischen Autoren schon lange wohl vorgekommenen, allgemein aber nicht bestimmt als die wahre Pareira brava anerkannt worden sey. Guibourt scheint sowohl mit der Wurzel als auch mit ihrem Ursprung richtig bekannt gewesen zu sein. Göbel & Kunze haben sie ferner in ihrer Pharmaceutischen Waarenkunde Tab. 13 Fig. 1, b—c richtig abgebildet.

Sehr richtig bemerkt Hanbury schliesslich, dass die wahre Pareira brava auch da ihren Credit wieder erlangen dürfte, wo sie ihn verloren hätte, wenn man nur stets die echte Drogue disdensiren und nicht mehr quid pro quo geben wolle.

Ranunculaceae. Ranunculaceen.

Coptis trifolia. Vom sogenannten *Goldzwirn* hat Gross (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 193) das Wurzelsystem und das Kraut gemeinschaftlich chemisch untersucht und darin gefunden:

Berberin.	Fettes Oel.	Eiweiss.
Coptin.	Albumin.	Farbstoff.
Zucker.	Harz.	Extractivstoff.

Das *Berberin* war schon früher (Jahresb. für 1872 S. 148) darin gefunden, und begründet es hauptsächlich den bitteren Geschmack des Goldzwirns.

Das *Coptin* ist von Gross neu entdeckt worden und betrifft eine farblose organische Base.

Das Specielle darüber muss jedoch in der Abhandlung nachgelesen werden.

Aconitum Napellus. Die Ursache, warum Aerzte die *Aconitwurzeln* und die Arzneiformen davon nicht mehr so schätzen und häufiger anwenden, als sie es gewiss verdienen, sucht Squibb (Proceedings of the Americ. Pharm. Association pr. 1872 p. 229) ohne Zweifel ganz richtig in der schlechten Beschaffenheit sowohl der aus England als auch aus Deutschland in Amerika eingeführten Wurzel, welche von Pharmaceuten nur nach dem Ansehen und selbst, was noch schlimmer, gepulvert einkauften und dispensirten. Nun hat Squibb die Erfahrung gemacht, dass die Wurzel wohl aussen und innen ein gutes Ansehen und gute Beschaffenheit zeigen kann, dass aber darum doch mehr als die Hälfte davon wenig oder gar keine medicinische Wirkungen besitzt. Den weiter liegenden Grund davon legen nach ihm schon die Einsammler, indem sie die Entwickelungszeit und den Standort der Pflanze nicht gehörig berücksichtigen, den eingesammelten Knollstöcken auch nicht die nöthige Sorgfalt widmen, und sie daher auch verschimmelt dort ankommen könnte.

Ein Hauptgrund liegt aber wohl darin, dass man die Knollstöcke von cultivirten Pflanzen sammelt etc., welche, wie Schroff (Jahresb. für 1854 S. 49) so schön nachgewiesen hat, weit grösser sind, wie die von wildwachsenden Pflanzen, auch aussen und innen ein gutes und gesundes Ansehen haben können, aber zum medicinischen Gebrauch doch ganz unbrauchbar sind.

Squibb verlangt daher, dass Pharmaceuten der Aconitwurzel von jetzt an mehr Aufmerksamkeit widmen und dieselben nicht bloss nach den äusseren und inneren guten und gesunden Ansehen, sondern erst nach Ueberzeugung ihrer Wirksamkeit aufnehmen und dispensiren sollten.

Die Bestimmung der Wirksamkeit ist nun aber nicht so einfach und leicht; eine Ermittelung des Gehalts an Aconitin würde wohl das sicherste Mittel seyn, wenn sie nur nicht gar zu schwierig, weitläufig und auch kostspielig wäre, und glaubt er daher die folgende einfache pharmacologische Prüfung empfehlen zu können:

Man nimmt aus der Mitte eines jeden Knollens ein Stückchen von der Grösse eines halben Stecknadelknopfes, kaut dasselbe zwischen den Vorderzähnen mit Hülfe der Zungenspitze zum Brei und lässt diesen sich dann im Munde mit Speichel vertheilen: unwirksame Wurzeln zeigen sich dabei fast oder ganz geschmacklos, während wirksame Knollen bitter schmecken und der Grad der Bitterkeit mit dem der Wirksamkeit im geraden Verhältniss steht; nach dem ausspucken und Ausspülen des Mundes verschwindet hierauf innerhalb 1 Minute der bittere Geschmack, aber darauf entwickeln sich die characteristischen giftigen Wirkungen

des Aconitins, welche je nach dem Gehalt an denselben ungleich stark auftreten und bis zu 3 Stunden anhalten können. Diese Wirkungen haben mit dem Geschmack nichts mehr zu thun, sondern sie bestehen in einer völligen Paralyse des Empfindungsvermögens, und sie äussern sich durch Sausen in den Ohren, welches rasch in ein stechendes Gefühl und darauf in Betäubung übergeht, und sind diese Einflüsse so eigenthümlich und kennzeichnend, dass Jeder, der sie nur einmal empfunden hat, die Wurzel daran immer sicher wieder erkennt. Die Intensität derselben steht natürlich im Verhältniss zum Gehalt an Aconitin, und verlangt daher Squibb auch, dass man bei dem Versuch die ausserordentliche Giftigkeit desselben nicht vergessen und deshalb von dem Wurzelknollen nicht mehr als vorhin angegeben kauen etc. möge.

Squibb verlangt nun, dass man jeden einzelnen Knollen einer davon erhaltenen grösseren Portion in der angeführten Weise prüfen und *nur* die, welche obige eigenthümliche Einflüsse bis zur Betäubung hervorrufen, verwenden und alle übrigen verwerfen solle. Die Prüfung einer jeden Knolle dauert nun aber mindestens 3 Stunden und kann somit eine Person täglich nur 3 bis 4 Knollen approbiren. — Dass man dadurch das Ziel erreicht, erscheint wohl unzweifelhaft, aber es dürfte doch wohl ein schweres und kaum zuzumuthendes Stück Arbeit seyn, wenn Jemand einmal in dieser Weise mehrere Pfunde der Knollen in zulässige und unzulässige scheiden sollte.

Ueber die in diesen Jahresberichten schon öfter (Jahresb. für 1872 S. 156) unter dem Namen *Bikh* abgehandelten *orientalischen Aconitknollen* stellt Cooke (Pharmac. Journ and Transact. 3 Ser. III, 563) einige aufklärende Nachweisungen zusammen:

Hooker hat in seiner „Flora indica" gezeigt, dass sie die Knollen von folgenden 4 Aconit-Arten umfassen.

1. *Aconitum luridum* Hook. & Thom. auf den östlichen Alpen des Himelajah in einer Seehöhe von 14000 Fuss.

2. *Aconitum palmatum* Don. an gemässigten Localitäten des Himelajah von Sikkim bis Garwhal in einer Seehöhe von 8 — 10,000 Fuss.

3. *Aconitum ferox* Wall. an gemässigten subalpinischen Plätzen des Himelajah von Sikkim bis Garwhal in eine Seehöhe von 10—14,000 Fuss.

4. *Aconitum Napellus* L. auf gemässigten Alpen des Himelajah in einer Seehöhe von 10,000 Fuss bis zum höchsten Gipfel der Vegetation in den nordwestlichen Provinzen.

Daran schliesst Hooker ferner noch die Bemerkung, dass er an den getrockneten Knollen dieser 4 Aconitum-Arten kein Merkmahl gefunden habe, wodurch sie mit ihrem speciellen Ursprung identificirt werden könnten, und dass ihm aus ein solches nicht daran zu existiren scheine. Hierzu bemerkt Cooke, dass sich unter dem getrockneten Knollen auf den Bazars wenigstens einige durch ihr Ansehen und durch ihre Structur doch als sehr ver-

schieden von den anderen darstellten, und es sich dabei nur frage, ob diese Verschiedenheit von der Zeit der Einsammlung oder von der Art des Trocknens oder von verschiedenen Mutterpflanzen oder von deren Varietäten abhängig wäre, welche letztere Ursache wohl am wahrscheinlichsten sey.

Moodeen Sheriff führt in seinem Supplement zur Pharm. of India (Jahresb. für 1871 S. 3 sub Nr. 5) für „Aconitum ferox" gemeinschaftlich folgende Synonyme auf: Im Arabischen heisst diese Pflanze *Bish* und im Persischen *Bishnay*, während man in Hindostan mit *Bis*, *Singya-bis*, *Mitha zahar*, *Teliga-bis* und *Bachhnag* die Varietäten der Pflanze bezeichnet; in der Tamulsprache heisst die Pflanze *Navi* und *Vasha-navi*, und in Telugu nennt man sie *Vasanabhi* und *Nabhi*. In Bengalen heisst sie *Bish*, in Guzerate *Vachhnag* und bei den Cinghalesen *Vachanabhi*. Moodeen Sheriff unterscheidet nun 4 Varietäten von Bish-Knollen, bei denen die Worte „schwarz" und „weiss" sich auf die inneren Farben der Knollen beziehen:

a. *Kala-bachnag* (schwarzer Bish) ist gewöhnlich röthlich braun und wird von den Eingeborenen und den Droguisten für giftiger gehalten, wie die übrigen;

b. *Sufed-bachnag* (weisser Bish) ist nicht weiter characterisirt worden.

c. *Mitha-zahar* (süsses Gift) bildet 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange und oben im Umkreise eben so starke, conische, etwas zusammengedrückte und sehr runzliche Knollen, welche aussen braun und innen blassbraun sind, anfangs schwach aber bestimmt süsslich schmecken, und dann beim Kauen bald das eigenthümliche prickelnde Gefühl der Aconitknollen auf der Zunge erregen;

d. *Singya-bis* (Horn-Bish) oder *Telija-bis* hat das Ansehen eines kleinen Horn von Thieren, ist sehr hart, eben, conisch, von dunkelbrauner Farbe, gewöhnlich länger als die Art in c., aber selten dicker, im Innern dunkelbraun und auf dem Bruch glänzend. Erregt schon beim Kauen eines kleinen Stückchens das Gefühl von grosser Schärfe auf der Zunge und den Lippen, und nachher Betäubung. — Diese Sorte wird als die wirksamste und die sub c. erwähnte für die mildeste angesehen.

Was Cooke dann noch über den orientalischen Aconit mittheilt, ist ganz interessant zu lesen, klärt aber unsere naturhistorischen Kenntnisse darüber nicht weiter auf, so dass ich hier darauf hinweise.

In einem zweiten Artikel (Pharmac. Journ. and Transact. 3, Ser. III. 601) gibt Cooke auch Nachrichten über die in die indische Pharmacopoe aufgenommene und von Moodeen Sheriff abgehandelte Wurzel von

Aconitum heterophyllum (Jahresb. für 1871 S. 106) und über die in China eingesammelte und gebräuchliche Wurzel von

Aconitum variegatum, worüber das Specielle in der Abhandlung nachgelesen werden muss.

Aconitbasen. Ueber dieselben sind wiederum zwei Arbeiten erschienen, ohne aber unsere, auch durch die mehrseitigen neueren und in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilten Studien von Flückiger, Schroff, Duquesnel etc. noch sehr unsicher und verwirrt gebliebenen Begriffe von denselben erschöpfend und endgültig klar zu stellen.

Patrouillard (Des aconits et de l'aconitine, Paris 1872 p. 5 sub 47 dieses Berichts) folgert aus seinen Versuchen, dass das *deutsche* oder *wahre Aconitin* von dem *englischen Aconitin* oder *Pseudaconitin* (Napellin: Jahresb. für 1871 S. 296) allerdings verschieden sey, dass aber beide Basen als mehr oder weniger unreine Varietäten von dem eigentlichen wahren Aconitin zu betrachten wären.

Groves (Pharmac. Journ. and Transact. 3, Ser. IV. 293) hat seiner im „Jahresberichte für 1870 S. 171" mitgetheilten Abhandlung die Resultate angeschlossen, welche er bei weiteren vergleichenden Studien des *krystallisirten Aconitins, amorphen Aconitins, krystallisirten Pseudaconitins, amorphen Pseudaconitins, Aconitins* von Morson und des *Napellins* von Hübschmann erhalten hat.

In ähnlicher Weise, wie das vorige Mal, bearbeitete Groves aufs Neue 50 Pfund *Nepaul-Aconit-Knollen*, ohne dieselben bestimmt für das alleinige Product von Aconitum ferox erklären zu wollen, zumal sowohl Patrouillard als auch vorhin Cooke die Nepaulknollen nicht allein dieser, sondern auch mehreren Aconitum-Arten zuschreiben zu müssen glauben. Er bemerkt jedoch, dass er die angewandten 50 Pfund Knollen von der Firma Barron et Co. bezogen und bei einer speciellen Durchmusterung von völlig gleicher und zwar von derselben Beschaffenheit, wie die zu seiner früheren Bearbeitung, befunden habe. Das Endresultat seiner mühsamen und sorgfältigen Bearbeitung (worüber das Specielle in der Abhandlung nachgesehen werden muss) dieser 50 Pfund *Nepaul-Knollen* bestand nun darin, dass er daraus nicht allein 1½ Unze von demselben *krystallisirten Pseudaconitin* (Nepalin), wie bei der früheren Bearbeitung, sondern auch 1 Unze von einer Base, welche er *amorphes Pseudaconitin* nennt, und aus den Mutterlaugen davon etwa 3 Drachmen von einer spröden, leicht zerreiblichen und harzartigen organischen Base bekam, welche letztere er als das *Napellin* von Hübschmann betrachtet und im Folgenden als solches aufführt, wiewohl sie mit den Angaben von Hübschmann nicht völlig übereinstimmte. Woher Groves für die vergleichende Prüfung das krystallisirte und amorphe Aconitin, so wie Morson's Aconitin bezogen hatte, ist nicht speciell erwähnt worden, das erste aber wohl von Duquesnel und das letztere von Morson, um authentische Proben zu haben. Mit allen diesen Proben stellte er nun vergleichende Versuche an, und zwar

1. *über ihren Schmelzpunkt:*
Das *reine krystallisirte Aconitin* schmolz noch nicht, wenn es in eine Glasröhre gebracht und diese in siedendes Wasser getaucht wurde. Wurde ferner das krystallisirte salpetersaure Aconitin in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Brei mittelst der Proberöhre in siedendes Wasser getaucht, so schmolz das gefällte und feuchte Aconitin ebenfalls nicht, sondern es wurde in der heissen Flüssigkeit nur brüchig.

Das *amorphe Aconitin* verhielt sich unter denselben Umständen ganz ähnlich wie das krystallisirte.

Das ebenfalls amorphe *Aconitin* von Morson schmolz dagegen in einer Glasröhre im siedenden Wasser und klebte dann an der Wand des Glases.

Das *krystallisirte Pseudaconitin* schmolz in einer Glasröhre im siedenden Wasser gleichfalls nicht; wurde es in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Brei mit der Proberöhre in siedendes Wasser getaucht, so schmolz das gefällte feuchte Pseudaconitin zwar nicht, bekam aber eine plastische Beschaffenheit, so dass es sich mit einem Glasstabe kneten liess.

Das *amorphe Pseudaconitin* schmolz im siedenden Wasser und klebte dann an der Glaswand.

Das *Napellin*, wie es Groves bekommen hatte, war ebenfalls leicht schmelzbar.

Alle diese Aconitbasen zersetzten sich beim stärkeren Erhitzen in einer Glasröhre und entwickelten *saure* und wie Holzessig riechende Dämpfe, während andere organische Basen (Chinin, Strychnin etc.) bekanntlich alkalische Dämpfe dabei hervorbringen. Dagegen entwickeln die Aconitbasen sämmtlich Ammoniak, wenn man sie mit Natronhydrat erhitzt.

2. *Ueber die Löslichkeit in starkem* (a) *und in schwachem* (b) *Ammoniakliquor*, wovon der erstere $1^3/_4$ Proc. und der letztere halb so viel Ammoniak enthielt. Nach den genauen Versuchen nun bedurfte 1 Theil

	von (a)	von (b)	
Krystallisirtes salpetersaures Aconitin	520	589	Theile
Amorphes Aconitin	1005	860	„
Krystallisirtes Pseudaconitin . . .	2674	2500	„
Amorphes Pseudaconitin	1489	1372	„
Aconitin von Morson	881	684	„

Bei dem wasserfreien krystallisirten salpetersauren Aconitin wurde der geringe Gehalt an Salpetersäure für den Wassergehalt der übrigen Basen angenommen.

Das Aconitin von Morson soll 20 Proc. Wasser enthalten und äquilibrirt man diesen Gehalt, so besitzt es genau dieselbe Löslichkeit wie das amorphe Aconitin aus Aconitum Napellus, aber es ist das letztere bei +100° schmelzbar, während Groves' amorphes Aconitin bei der Temperatur noch nicht schmilzt.

Im Uebrigen ergeben sich Aehnlichkeit und Verschiedenheit der Aconitbasen, was ihre Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser anbetrifft, von selbst durch einen Blick auf jene Uebersicht.

Die Lösungen in ammoniakhaltigem Wasser verhielten sich ferner beim Erhitzen verschieden wie folgt:

a. Die Lösung von dem *krystallisirten Aconitin* trübte sich, die Trübung nahm mit der Temperatur zu, und beim Siedepunkt hatte sich die Base bereits in wohl ausgebildeten mikroscopischen Krystallen abgeschieden.

b. Die Lösung des *amorphen Aconitins* trübte sich ebenfalls und nahm die Trübung auch mit der Temperatur zu, aber beim Siedepunkt war die Flüssigkeit schon wieder ganz klar geworden, und trübte sich dann auch beim Erkalten nicht wieder. Wurde die Flüssigkeit bei dem Punkt, wo die Trübung ihr Maximum erreicht hatte, erkalten gelassen, so verschwand die Trübung allmälig bis zur völligen Klarheit.

c. Die Lösung des *krystallisirten Pseudaconitins* gab unter denselben Umständen eine bemerkbare Trübung, die aber beim Siedepunkt wieder verschwunden war. Wurde aber die Flüssigkeit bei dem Punkte, wo die Trübung darin ihr Maximum erreicht hatte, erkalten gelassen, so setzte sich die Base grösstentheils in mikroscopischen krystallinischen Büscheln daraus ab.

d. Die Lösung des *amorphen Pseudaconitins* verhielt sich eben so, aber sie erzeugte schliesslich keinen Niederschlag und folglich auch keine Krystalle.

Eine starke Lösung des *Napellins* von Groves mit einem Ueberschuss an Ammoniak scheidet einen Theil desselben beim Siedepunkt in Gestalt von kugeligen und harzigen Massen ab.

Die Lösung des *Aconitins* von Morson wurde anfangs trübe, aber beim Siedepunkt allmälig wieder ganz klar.

Hiernach ist das krystallisirte Aconitin die einzige Aconitbase, welche aus ihrer Lösung in Ammoniak nach geringer Verdunstung Krystalle liefert.

Beim ruhigen Stehen verhielten sich die Lösungen in Ammoniak-haltigem Wasser verschieden, wie folgt:

a. Die Lösung des *krystallisirten Aconitins* war nach 20 Stunden weit schwächer geworden und nach weiteren 10 Stunden war die Base darin ganz verschwunden.

b. Die Lösung des *amorphen Aconitins* zeigte sich stabiler und war die Base darin nach 60 Stunden noch nicht ganz verschwunden.

c. Die Lösung des *krystallisirten Pseudaconitins* war noch stabiler und zeigte sich nach einer Woche nur eine geringe Verminderung der Base darin.

d. Die Lösung des *amorphen Pseudaconitins* erwies sich als fast ganz unveränderlich.

e. Die Lösuug des *Aconitins* von Morson erfuhr nur eine sehr geringe Zersetzung, worin es mit dem *Pseudaconitin* übereinstimmt, und glaubt Groves daher sich nicht in der Annahme

zu irren, dass es nur dieses Pseudaconitin sey, mit einer Beimischung von Napellin, welches seine Löslichkeit vermehrt habe. Denn dass das Aconitin von Morson dieses Napellin beigemischt enthält, kann leicht erkannt werden, wenn man es in Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak in schwachem Ueberschuss versetzt, den erzeugten Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit starkem Ammoniak versetzt, indem nun ein zweiter Niederschlag von Napellin erfolgt.

Vom *Napellin* bedarf 1 Theil je nach der Concentration 383 bis 520 Theile Kalilauge zur Lösung; diese Löslichkeit ist jedoch schwer zu fixiren und daher weder zuverlässig noch zu wissen nöthig. Aus den Salzen des Napellins mit Schwefelsäure oder Essigsäure wird das Napellin durch Ammoniak abgeschieden, aber nicht aus den Salzen mit Salzsäure und Salpetersäure in verdünntem Zustande. Kalilauge scheint das Napellin sichtbar nicht zu afficiren.

In Betreff der Farben-Reactionen der Aconitbasen kann nach Groves einfach erklärt werden, dass keine existiren. Die blaue Färbung, welche Phosphorsäure hervorbringen soll, hat Groves nicht zu erzielen vermocht, und glaubt er sie einem fremden beigemischten Körper zuschreiben zu müssen.

Alle Aconitbasen und insbesondere die Pseudaconitine, machen aus einer Lösung von Chlorammonium, wenn man sie damit kocht, Ammoniak frei.

Während Groves aus dem krystallisirten Aconitin, gleichwie schon Duquesnel (Jahresber. für 1872 S. 365) mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure gut krystallisirte Salze darstellen konnte, vermochte er weder mit dem Pseudaconitin noch mit Napellin krystallisirende Verbindungen hervorzubringen, und bildeten die letzteren beiden Basen mit jenen Säuren nur durchsichtige, amorphe, glasartige und gesprungene Massen.

Zum Schluss bespricht Groves noch die Namen für die Aconitbasen. In dieser Beziehung ist er der Ansicht, dass nur 2 Reihen von verwandten Aconitbasen existirten, wovon die eine das *Aconitum Napellus* und die andere das *Aconitum ferox* oder andere indische Aconitum-Arten erzeuge, und zwar so, dass jede dieser beiden Species ein ihr angehöriges *krystallisirbares* Aconitin, ein daran sich schliessendes *amorphes* Aconitin und ein eigenes Napellin hervorbringe, und fragt er daher, sollen wir die vom Aconitum ferox noch ferner mit der Vorsilbe „Pseud", d. i. falsch, unterscheiden und bezeichnen? Er verwirft daher diese ungebührliche Bezeichnung und zugleich auch den Namen *Napellin*, weil er ihn, wie vorhin angeführt, in einem anderen Sinne verwendet, und er empfiehlt dafür die Bezeichnung *Nepalin;* aber da sich diese beiden Worte in der ersten Silbe nur durch a oder e unterscheiden, so will es zweckmässiger scheinen, ihn wenigstens gegen Nepaulin zu vertauschen, und dann hätten wir 2 intersante Reihen von je 3 anscheinend genetisch zusammenhängenden Aconitbasen:

Krystallisirtes Aconitin,	Krystallisirtes Nepaulin,
Amorphes Aconitin,	Amorphes Nepaulin,
Napellin,	Napellin,

worin das Napellin als Endglied erscheint, aber wie schon oben angedeutet wurde, in beide Gruppen nicht ganz gleich beschaffen. Noch zweckmässiger und Missverständnisse völlig vermeidend würde es jedoch seyn, wenn man die 3 Basen in jeder Reihe, ähnlich wie die Chinabasen (S. 86), mit

1. Aconitin	Aconitidin	Aconiticin
2. Napellin	Napellidin	Napellicin

bezeichnen wollte, als Vorschlag für den Fall, dass sich Groves Ansichten bestätigen sollten.

Ist nun auch in Folge dieser neuen Studien offenbar noch Vieles unermittelt und unsicher geblieben, so constatiren die Resultate von Groves doch aufs Neue, dass in den Aconitum-Arten wenigstens 2 radical verschiedene und in den Wirkungen auf den lebenden Organismus höchst ungleich sich verhaltende organische Basen existiren, wie solches Schroff schon früher insbesondere aus seinen ausgezeichneten physiologischen Versuchen folgerte.

Die sonst noch aufgestellten Aconitbasen: Lycoctonin etc. erwarten natürlich auch noch ein gründliches chemisches Verhör.

Papaveraceae. Papaveraceen.

Sanguinaria canadensis. Aus der sogenannten *Blutwurzel* hat Peirpoint (Americ. Journ. of. Pharmacy 4 Ser. II, 349) das *Chelerythrin* (Sanguinarin) nach einem etwas abgeänderten Verfahren darzustellen gesucht, dasselbe auch erhalten und daneben eine neue Säure entdeckt, welche er *Sanguinarinsäure* nennt.

Er extrahirte nämlich die Wurzel mit einem durch Salzsäure stark angesäuertem Wasser und versetzte den filtrirten Auszug mit Ammoniakliquor im Ueberschuss. Der dadurch erzeugte bräunlichrothe Niederschlag wurde abfiltrirt, dann mit dem Filter zerkleinert, durch Alkohol bis zur Erschöpfung wiederholt ausgezogen, alle vermischten und filtrirten Auszüge zur Neutralisirung eines etwaigen Säure-Gehaltes mit etwas Ammoniakliquor versetzt, zur Trockne verdunstet und bis zur völligen Erschöpfung wiederholt mit Aether behandelt. Die vermischten und filtrirten Aetherauszüge, welche eine dem Chinin ähnliche Fluorescenz besassen, wurden mit einer Mischung von Schwefelsäure und Aether vermischt, der dadurch entstehende Niederschlag in heissem Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die von den bräunlichrothen Niederschlag, welchen Ammoniak in dem ursprünglichen Auszuge der Wurzel hervorgebracht hatte, abfiltrirte Flüssigkeit schien Peirpoint durch den Ueberschuss von Ammoniak noch etwas Chelerythrin zurückgehalten zu habeu, und versetzte er sie daher mit Kalium-Quecksilberjodid,

wodurch darin ein hellbrauner Niederschlag entstand, welcher gut ausgewaschen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron 24 Stunden lang digerirt, dann damit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol von 0,835 spec. Gewicht ausgezogen wurde. Die Alkoholauszüge wurden nun zur Trockne verdunstet, der Rückstand zuerst mit Aether behandelt, der aber nichts davon auflöste, dann in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und angemessen verdunstet, worauf sich daraus feine nadelförmige Krystalle abschieden, welche durch Auflösen in Alkohol, Abfiltriren von etwas Gyps aus der Thierkohle und Verdunsten wieder und zwar nun rein erhalten wurden. Diese Krystalle, welche also das schwefelsaure Salz der fraglichen Base seyn mussten, waren farblos, fast durchsichtig, schmeckten scharf und etwas stechend, verkohlten und liessen sich völlig verbrennen, die Base darin war aber nicht das erwartete Chelerythrin, indem sie durch verdünnte Schwefelsäure nicht geröthet wurde, wie solches davon bekannt ist. Die erhaltene kleine Menge reichte aber nicht zu weiteren Prüfungen aus. Wahrscheinlich ist sie die Base, welcher Wayne (Jahresb. für 1857 S. 60) auf die Spur kam, und welche Ref. *Sanguinarin* zu nennen vorschlug. Weppen (Archiv der Pharmacie CCII, 81) glaubt jedoch darin Chelidonin vermuthen zu dürfen.

In der von dem schwefelsauren Chelerythrin abgeschiedenen Aetherflüssigkeit erwartete Peirpoint ferner das

Puccin von Wayne & Gibb (Jahresber. für 1860 S. 60), allein er bekam deutlich daraus nur noch Chelerythrin und allerdings Andeutungen auf eine Base, welche das Puccin seyn könnte, welches ihm nicht mit dem Chelerythrin identisch erscheint (vergl. auch Naschold im Jahresbericht für 1869 S. 100).

In der durch das Kaliumquecksilberjodid ausgefällten Flüssigkeit endlich brachte Bleizucker einen Niederschlag hervor, welcher nach dem Auswaschen, Zersetzen durch Schwefelwasserstoff und Filtriren ein Filtrat lieferte, welche beim Verdunsten eine dunkelrothe Krystallmasse zurückliess, die Peirpoint's

Sanguinarinsäure betrifft. Dieselbe war unlölich in Alkohol und schmeckte sauer und scharf, so dass sie mit der von Newbold's 1866 aufgestellten Sanguinarinsäure nicht als identisch erscheint.

Papaver somniferum. In Betreff dieser wichtigen Arzneipflanze habe ich nur einige Nachrichten über verschiedene Opiumsorten und über Prüfung des Opiums mitzutheilen:

Opium turcicum. Während Fayk Bey (Della Sudda) schon im Jahr 1867 die Pariser Ausstellung mit *türkischem Opium* von 92 verschiedenen Productionsstellen (Jahresb. für 1868 S. 102) beschickt hatte, konnte die gegenwärtige (1873) Ausstellung in Wien nicht weniger als 100 Arten von ihm aufweisen, worüber Schroff in seinem Ausstellungsbericht (S. 6 sub 56

dieses Berichts) S. 41 einige Mittheilungen macht. Diese so zahlreichen Varietäten waren begleitet mit den Kapseln und Samen der zur Gewinnung des Opiums dienenden Mohnpflanze, mit den bei der Gewinnung benutzten Instrumenten, und mit Rumexsamen, so wie mit einem Tableau, worin für eine jede Sorte speciell die Productionsstelle, die Form und der Gehalt an Wasser und an Morphin vorgelegt werden.

Die *Form* derselben ist sehr mannigfaltig: planconvex, auf beiden Seiten flach, halbkugelig, konisch und ganz kugelförmig, fast alle mit einem Bohrloch in der Mitte, eine Sorte, ähnlich wie persisches Opium, in Stangen, und endlich eine geringe schwarze nur 1,09 Proc. Morphin enthaltende Sorte von *Bagdad*, welche sich in einer Blechkapsel befand und die Consistenz eines weichen Extracts besass. Alle übrigen Sorten waren in Blätter gehüllt, deren Hauptnerv deutlich sichtbar ist und, gleichwie die Seitennerven in dem Opium selbst ihren Abdruck zurücklassen.

Was den sehr variirenden *Morphingehalt* anbetrifft, so enthalten a) 17 Arten von *Angora* 0,51 bis 13,36, b) 15 Sorten aus *Koniah* 2,57 bis 13,36, c) 25 Sorten aus *Houdawendighiar* 2,94 bis 12,55, d) 11 Sorten von *Sendjek Ismir* 0,96 bis 10,55, e) 8 Sorten aus *Sivas* 1,22 bis 12,85, f) 5 Sorten aus *Diarbekir* 0,95 bis 8,64, g) 7 Arten aus *Pizren* 3,4 bis 10,09 und h) 2 Sorten aus *Aleppo* 1,81 und 1,86 Procent Morphin. Daraus geht hervor, dass an mehreren Plätzen in Kleinasien noch ein in Rücksicht auf den Gehalt an Morphin den deutschen Anforderungen völlig entsprechendes und in Werth selbst darüber hinausgehendes Opium zubereitet wird, dass aber auch zahlreiche Arten mehr oder weniger darunter stehen und, wie z. B. von Bagdad und Aleppo, selbst unerhört verfälscht und schlecht erscheinen.

Opium aegyptiacum. Die einmal in Verfall gerathene Opium-Industrie in Aegypten scheint doch in Folge der Bestrebungen von Gastinell (Jahresb. für 1865 S. 61 und für 1868 S. 97) wieder einen grösseren Umfang annehmen zu wollen, indem auf die Wiener Weltausstellung 1873 (Schroff's Bericht — S. 6 sub 56 dieses Berichts — p. 43) *ägyptisches Opium* von 3 oberägyptischen Localitäten zur Schau eingesandt waren, nämlich a) von *Esneh* in rundlichen flachen und wenig bedeckten Broden mit nur 3 Procent Morphin, b) von *Assiut* (Syout, Siut) in flachen, runden, ungleich dicken Kuchen in Blätter-Umhüllung mit 8,2 Procent Morphin, und c) von *Akhmim* in flachrunden und wenig bedeckten Broden mit 8,1 Procent Morphin. Alle 3 Sorten würden aber den deutschen Anforderungen doch auch jetzt noch nicht genügen.

Opium persicum. Auf die Wiener Weltausstellung 1873 ist *persisches Opium* nach Schroff (Ausstellungsbericht etc. S. 6 sub 56 p. 45) in mehreren Sorten zur Schau gebracht worden, zunächst durch die Firma Ziegler & C. von *Kaschan* eine

Qualität und von *Yezd* 2 Qualitäten; beide in der bekannten Stangenform in glattes weisses und rothes mit Bindfaden befestigtes Papier eingewickelt; die erstere Sorte noch weich und von hellbrauner Farbe. Dann 3 Arten durch die persische Regierung eingesandt, nämlich a) ein *Opium Malajir* in Stangen in einer Blechdose zusammengedrängt; b) ein in einer langen runden Blechdose eingeschlossenes aus *Masenderan* von sehr dunkler fast schwarzer Farbe und fester Consistenz, und c) ein in eine niedrige Blechdose eingeschlossenes Opium von *Kum* von sehr weicher Consistenz, so dass es an die Wände der Blechbüchse klebte, hellgelbbrauner Farbe und starkem Opiumgeruch.

Schroff gibt keinen Gehalt von Morphin in diesen Sorten an, aber Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 297) bemerkt (anscheinend nach früheren Nachrichten — Jahresb. für 1872 S, 189), dass das persische Opium bis zu 10 Procent Morphin enthalte.

Die Zubereitung des Opiums in Persien soll in Zunahme begriffen und die Ausfuhr nach China bedeutend seyn, wie auch schon Pelly und Dickson in dem citirten Jahresberichte angeben.

Unter dem Namen *Persisches Opium* bekam Carles (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XVII, 427) ein Opium in Gestalt eines conischen und etwa 440 Grammen schweren Kuchens, welches er gerade dieser Form wegen für eine *neue* Sorte erklärt, weil nach Guibourt das persische Opium in dünnen Stangen vorkomme. Dies ist allerdings früher der Fall gewesen, aber in neuerer Zeit (Jahresb. für 1867 S. 106) ist das persische Opium bekanntlich in mehreren verschiedenen Formen vorgekommen. Dass das fragliche Opium ein persisches war, scheint übrigens aus weiteren Angaben darüber von Carles entschieden zu folgen:

Es war völlig in Blätter gehüllt, ohne Rumexsamen, roch virös, enthielt 5,6 Proc. Wasser, liess sich nach dem Trocknen leicht pulvern, war rehfarbig, bräunte sich nicht an der Luft, war völlig homogen, zertheilte sich ausserordentlich leicht in Wasser, gab 53 Proc. Extract und wies 8,4 Procent *Morphin* und 3,6 Proc. *Narkotin* aus. Die leichte Zertheilbarkeit in Wasser und die Eigenschaft, an der Luft feucht zu werden, liess Carles einen Gehalt an Zucker darin vermuthen, zu dessen Nachweisung er aber die Fehling'sche alkalische Kupferlösung ganz ungeeignet fand, weil sowohl dieses Opium als auch smyrnaer Opium ziemlich gleich kräftig reducirend darauf wirkten, wogegen ein Gährungsversuch mit Hefe den Gehalt an Zucker klar auswies, indem das smyrnaer Opium dabei nur ein Paar Blasen, das vermeintlich neue Opium aber mehrere Cubic. Centimeter von Kohlensäuregas entwickelte.

Opium russicum. Dass man auch im asiatischen Russland noch Opium gewinnt, geht aus den Nachrichten von Schroff

Ausst.-Berichte S. 6 snb 56 dieses Berichts p. 40) und von Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 297) über 2 Proben davon hervor, welche auf die Wiener Weltausstellung 1873 eingesandt worden waren; die *eine* aus *Derbend* in mehreren Gläsern von schwarzbrauner Farbe, harziger, glänzender und dem persischen Opium ähnlicher Beschaffenheit, und die *andere* aus *Transkaukasien*, welche gelbbraune und teigartige Stücke bildete, die intensiv nach Safran rochen und als ein Gemenge von Opium mit Safran und Honig anzusehen waren.

Opium indicum. Von den in den vorhergehenden, namentlich früheren Jahresberichten so häufig besprochenen und meist für den Export nach China (Jahresb. für 1868 S. 108, für 1870 S. 187, und für 1872 S. 188) in kaum glaublichen Massen fabricirten *ostindischen Opiumsorten* sind nach Schroff (Ausst.-Bericht S. 6 sub 56 dieses Berichts p. 12) und Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 298) das *bengalische Opium* in grossen Kugeln (Jahresb. für 1861 S. 57) für die Ausführung nach China, das sogenannte *Patna-Opium* in quadratischen Kuchen für den inländischen Gebrauch, und von dem *sogenannten Punjaub-* oder *Bombay-Opium* (Jahresb. für 1860 S. 61) zwei Sorten aus *Berar* und *Indore* auf die Weltausstellung in Wien 1873 zur Beschauung ausgestellt worden.

Opium chinense. Im Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 890) lesen wir, dass die Cultur des Mohns und die Erzielung des Opiums und des Mohnsamens davon in China im fortwährenden Wachsen begriffen ist, und dass das producirte Opium dort mit dem indischen Opium allerdings bis zu einem gewissen Grade in Concurrenz tritt, von der man aber keine erhebliche Beeinträchtigung des Handels mit indischem Opium nach China befürchten zu können glaubt. Die Erzielung des Opiums in China ist der in Indien ähnlich, nur werden die Kapseln zum Ausfliessen des Saftes nicht, wie in Indien, der Länge nach, sondern ringsum quer eingeschnitten.

Im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 285" wird weiter mitgetheilt dass, ungeachtet der Anbau des Mohns und die Zubereitung des Opiums daraus in der Provinz Szechuen und anderen Provinzen sehr ausgedehnt betrieben werde, im Jahre 1872 doch 12800000 Pfund Opium aus Bahar, Benares, Malwa, Persien und der Türkei in China importirt worden wären, abgesehen von der nicht ganz unerheblichen Menge, die durch Makao eingeschmuggelt werde, und dass ein Decret vom 17. Dec. 1872 in der „Peking Gazette" das in der letzten Zeit vernachlässigte Verbot, in China Opium zu erzielen, entschieden wieder in Kraft und Nachachtung setzt.

Von dem *chinesischen Opium* (Jahresb. für 1862 S. 70 und für 1869) sind nach Schroff (Ausst.-Bericht S. 6 sub 56 dieses Berichts p. 48) und Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle

XIV, 299) mehrere Sorten auf die Weltausstellung in Wien 1873 zur Schau aufgestellt gewesen, zunächst durch Evans & C. in Hankow 2 Sorten aus den Provinzen *Szechuen* und *Yunan*, wovon die *erstere* einen grossen planconvexen Kuchen bildete, der auf der convexen Seite mit einem grünlichen Ueberzug versehen und auf der flachen Seite glatt und glänzend war, und die *andere* in einem bemalten Kistchen einen viereckigen und dicht in Blätter gehüllten Kuchen vorstellte, der im Innern noch ganz weich war. Daneben ferner noch Muster von *Szechuen Opium* aus Shanghai in 4eckigen und mit Papier umgebenen Stangen, sowie einige Sorten in Holz- und Blechbüchsen. Der Gehalt an Morphin in in dem chinesischen Opium soll 3 bis 6½ Procent betragen.

Opium algericum. Wiewohl die schon 1828 von Hardy auf Algerien unternommene Opium-Industrie (Jahresb. für 1854 S. 53 und für 1862 S. 72) ein sehr günstiges Resultat und namentlich ein sehr gutes Opium zu liefern schien, so scheint sie doch wenigstens für den Handel keine Bedeutung zu erreichen. Auf der Wiener Weltausstellung waren nämlich nach Schroff (Ausst.-Bericht p. 21 S. 6 sub 56 dieses Berichts) allerdings 2 Sorten aus den Acclimationsgarten (aber nicht wieder wie bei der Pariser Ausstellung, von mehreren Landwirthen) aufgestellt mit der Nachricht, dass die Erzeugung des Opiums auf Algerien die Kosten derselben nicht decke. Von einem algerischen Opium wird daher im Handel keine Rede seyn können.

Opium americanum. Nach einer Mittheilung von Lillard (Proceedings of the americ. Pharmac. Association pro 1872 p. 241) hat Dr. Pitts zu Nashwille (Provinz *Tenessee*) im Frühjahr 1871 eine kleine Menge von (woher?) importirtem weissem Mohnsamen ausgesäet, sehr kräftige Mohnpflanzen daraus erhalten und aus den halbreifen Samenkapseln derselben in bekannter Weise ein Opium erzielt, welches eigenthümlich roch, bitter schmeckte, eine gleichförmige, zähe und dunkelbraune Masse bildete, welche beim Trocknen bis zum Pulvern 17 Proc. Wasser verlor, nur 11 Proc. unlösliche Substanzen (meist Thon und Sand) enthielt, und 10 Proc. Morphin lieferte. Man nennt dasselbe

Tenessee-Opium und Dr. Pitts schätzt die Quantität, welche davon ein mit Mohn bepflanzter Morgen Land zu liefern im Stande sey, auf 30 bis 50 Pfund, in Folge dessen er der Opium-Indusrie eine grosse Ausdehnung zu geben beabsichtigt.

Opium australianum. Die erst vor wenig Jahren im sogenannten Gypslande der Colonie Victoria in Australien begonnene Opium-Industrie (Jahresb. für 1871 S. 120) scheint weitere Fortschritte zu machen, wenigstens ist nach Schroff (Ausst. Ber. p. 13) und Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 299) von dort ein Opium in flachen Kuchensegmenten auf die Wiener

Weltausstellung gesandt worden ist, welches schwarzbraun und in Blätter verhüllt war.

Opium suecicum. Da die Nachrichteu über eine Opium-Industrie in Deutschland in Rücksicht auf die Beschaffenheit des Opiums sehr günstig und nur wegen eines hohen Preises der Länderei und der hohen Arbeitslöhne das Rentiren derselben fraglich lauteten, so schien es Almquist (Upsala Läkareforenings Förhandligar VIII, 339) Interesse zu haben zu erfahren, ob nicht auch in Schweden die Mohnpflanze ein zum medicinischen Gebrauch zulässiges Opium liefern könne, und zwar um so mehr mit Vortheil, als hier die Ländereien noch billiger und die Arbeitslöhne niedriger als in Deutschland seyen. Er liess daher 1871 in den botanischen Garten zu Upsala die Mohnpflanze anbäuen und in bekannter Art das Opium daraus gewinnen. Es wurden allerdings nur 15 Grammen Opium gewonnen, welches eine mehr graue Farbe hatte, wie das gewöhnliche, welches bei einem Gehalt von 2,8 Proc. Wasser aber doch 12 Procent Morphin enthielt. Eine Pflanzung im Sommer 1872 ging durch einen heftigen Hagelsturm fast ganz verloren, so dass nur wenige Grammen Opium noch gewonnen werden konnten, welche 2,2 Proc. Wasser und 8 Proc. Morphin enthielten;

Almen bemerkt dazu, dass durch diese im geringen Maasstabe angestellten Versuche die öconomische Frage wohl noch nicht entschieden werden könne, dass aber nach denselben die Erzielung eines guten Opiums in Schweden unzweifelhaft erscheine.

Opium germanicum. Im vorigen Jahresberichte S. 192 ist die Ansicht von Merck mitgetheilt worden, zufolge welcher Derselbe eine Opium-Industrie in europäischen Ländern wegen zu hoher Arbeitslöhne etc, als nicht lebensfähig ansehen zu dürfen glaubt. Ein Hr. P—s (Pharmaceutische Centralhalle von Hager XIV, 245) erklärt sich darüber nun dahin, dass man dann, wenn es sich damit wirklich so verhalte, im Interesse der Wissenschaft und eines trefflichen und unersetzlichen Präparats eine Abhülfe, d. i. eine Staatssubvention, dringend wünschen müsse.

Auf der Wiener Weltausstellung 1873 hatte Jobst (Schroff's Ausstellungs-Bericht S. 6 sub 5. Bericht p. 31) ein in *Würtemberg* und ein in *Schlesien* zubereitetes Opium zur Schau gestellt, das *erstere* in unregelmässigen braunschwarzen Conglomeraten von der Grösse einer Mandel bis einer Wallnuss und darüber, welche 12 bis 15 Proc. Morphin enthielten, und das *letztere* in Gestalt eines sehr grossen, unbedeckten, glänzend schwarzen Kuchens, in dem einzelne Thränen schwerer zu erkennen waren, wie in dem Würtembergischen Opium, und worin 9 bis 10 Proc. Morphin gefunden worden sind. (Vergl. Jahresb. für 1872 S. 190 und 191).

Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin. Das hierzu von Hager (Jahresb. für 1868 S. 115) ermittelte, dann

von **Jacobson** (das. S. 119) verhesserte und mit dieser Verbesserung von **Siersch** (das. für 1870 S. 192) für das beste erklärte Verfahren, welches seitdem die **Hager-Jacobson**'sche Prüfungsmethode genannt wird, ist von einen Herrn E. P—s (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 244) theoretisch beurtheilt und practisch auf seine Leistungen erforscht worden. Derselbe hat diese Methode ebenfalls in ihrer Einfachheit und Sicherheit von anderen noch nicht übertroffen befunden, darin aber noch eine kleine Fehlerquelle bemerkt, welche einen geringen Verlust an Morphin begründet, der unter Umständen, wo es sich einmal um eine möglichst approximative Schätzung des Morphins handeln könnte, beachtet zu werden verdient, wiewohl er mit **Hager** darin einverstanden ist, dass in der gewöhnlichen Praxis ein *plus* oder *minus* von 1/2 Proc. gegenstandslos sey. Das Hager-Jacobson'sche Verfahren kann nach den citirten Jahresberichten als völlig bekannt vorausgesetzt werden, und schliesse ich daher hier nur daran, was P—s darin ermittelt und berichtigt hat.

Es entstand nämlich die von **Hager** und **Jacobson** unberücksichtigt gelassene Frage, ob nicht durch das Waschen des durch Salmiak gefällten Morphins mit *Wasser* und nach **Jacobson** zuletzt mit *Chloroform* ein erheblicher Theil von dem Morphin aufgelöst werde und sich der Bestimmung entziehe, zumal einerseits die bisher ermittelten Löslichkeits-Verhältnisse in Wasser, Chloroform etc. ein reines Morphin voraussetzten und sowohl die ungleiche Reinheit als auch der verschiedene Aggregatzustand des Morphins nicht unerhebliche Differenzen darin bewirken könnten, und anderseits in den Vorschriften auch gar nicht angegeben wäre, wie lange und mit wie viel Wasser das Waschen fortgesetzt werden solle.

a) dass sich bei dem Waschen mit Wasser wirklich Morphin löst, erkannte P—s dadurch, dass er dasselbe zu dem Hauptfiltrat tröpfeln liess und dass in diesem dann bald kleine Krystallchen ausgeschieden wurden, welche sich bei seiner Prüfung damit als Morphin zu erkennen gaben. Darauf hin nimmt nun P—s an, einerseits dass zu dem Auswaschen des Morphins von 5 Grammen Opium nach **Hager** oder von 6,5 Grammen Opium nach **Jacobson** 30 bis 50 Grammen Wasser erforderlich wären, und anderseits dass man, insofern nach vorliegenden genauen Versuchen 1 Theil Morphin zur Lösung 1000 bis 1200 Theilen Wasser erfordern soll, wohl zu der Annahme berechtigt sey, dass allemal 1500 Theile des Waschwassers 1 Theil Morphin aufgelöst und weggeführt hätten, und dass somit ein diesen Zahlen entsprechender Verlust dem directen analytischen Resultat zugerechnet werden müsse. Die Berechnung ist leicht auszuführen, indem man dem direct bei der Analyse erhaltenen Morphin vor der Ueberrechnung auf Procente von Opium den 1500sten Theil von dem zum Waschen verbrauchten Wassers zulegt.

Hier hat P—s allerdings eine Fehlerquelle in der Prüfungsmethode gefunden, dieselbe wahrscheinlich aber nicht ganz be-

friedigend berichtigt, denn in der Chlorcalcium und freies Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit bleibt doch gewiss auch eine nicht ganz unwesentliche Menge von Morphin gelöst, zumal sich dasselbe in Ammoniakliquor weit mehr als in blossem Wasser löst, und in dem immer noch etwas (wenigstens Anfangs) Ammoniakhaltig werdenden Waschwasser dürfte sich auch wohl mehr Morphin lösen, wie 1: 1500.

b) Dagegen involvirt nach den Versuchen von P– s das Waschen des Morphins mit Chloroform keinen Fehler, denn wenn sich das Morphin nach bisherigen Versuchen auch in 90 bis 100 Theilen Chloroform auflösen soll, so vermochte er von dem unreinen Morphin, wie es nach Hager's und Jacobson's Prüfungsmethode aus dem Opium erhalten wird, doch gar nichts in Chloroform zur Auflösung zu bringen, wie auch schon Jacobson ermittelt hatte.

Verfälschtes Opium. King (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 223) hat einem *Opium* 14 Procent feuchter Stärke beigemengt gefunden, auch die Bemerkung gemacht, dass man dem Opium zuweilen ein den Gyps ähnliches Pulver einarbeite, wodurch dasselbe sehr rasch hart werde. Eben so soll es in einigen Geschäftshäusern constatirtermaassen beim Pulvern mit einer gewissen Quantität Succus Liquiritiae versetzt werden.

Schacht (Archiv der Pharmacie CCII, 16) wurde von der Firma Rossdam & Haake in Berlin ein Opium à Pfund zu 7½ Thaler angeboten, und unterzog er dasselbe dann einer Untersuchung: einige Kuchen hatten ein ganz normales, andere dagegen ein verdächtiges Ansehen; auf seinem Arbeitstisch liegend waren sie nach mehreren Stunden fast ganz geruchlos geworden; von mehreren der verdächtig aussehenden Kuchen genommene Proben, getrocknet, gepulvert und vermischt, liessen beim Ausziehen mit Wasser einen darin unlöslichen Rückstand von 54 Procent, und von noch unreinem Morphin ergaben sie einen Gehalt von nur 6,83 Procent.

Papaver Rhoeas. In dem *Klatschrosenblumen* haben bekanntlich Chevallier und Lafargue (1838) einen geringen Gehalt an Morphin annehmen zu können geglaubt, während andere dasselbe darin nicht aufzufinden vermochten. Attfield (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 291) hat nun neue Versuche mit grossen Mengen der Blumenblätter angestellt, aber er war nicht im Stande, selbst die geringsten Spuren davon zu bemerken. Die früheren Angaben darüber scheinen also auf Täuschungen zu beruhen.

Garcinieae. Garcinieen.

Garcinia mangostana. Ueber die Fruchtschalen dieser in Madras, Cochinchina und auf den Philippinen häufigen Garciniee hat Apotheker Gruppe im Manila einige Nachrichten gegeben, welche sowohl Schroff in der S. 6 sub 56 dies. Berichts aufgeführten

Broschüre als auch Hildwein in der „Zeitschrift des allgemeinen Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 249" mittheilen. Wir erfahren daraus, dass man dort schon lange eine Abkochung der Schalen in Hospitälern, Casernen etc. gegen Dysenterie, chronische Diarrhöe etc. etc. angewendet hat. Jüngst hat nun Gruppe ein Extract daraus bereitet und

Ertractum antidysentericum genannt, welches für die Anwendung zweckmässiger befunden werde. Dieses Extract hat derselbe auch auf die gegenwärtige Industrie-Ausstellung in Wien gebracht.

Myrtaceae. Myrtaceen.

Caryophyllus aromaticus. Bekanntlich setzt sich aus der Nelkentinctur allmälig ein in warzigen und strahligeu Gruppen krystallisirter Körper ab, welcher

Caryophyllin genannt und so wohl von Mylius sen. (Journ. für pract. Chem. 1841. XXII, 105) als auch von Dumas und Muspratt (Jahresb. für 1851 S. 144) nach der Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ zusammengesetzt gefunden worden ist, und welcher nach dem, was Muspratt und Martius (Jahresbericht für 1859 S. 169) über die Gewinnung desselben angeben, wirklich ein in den Nelken schon fertig gebildeter, aber wegen ausserordentlicher Feuerbeständigkeit nicht mit in das daraus bereitete Nelkenöl übergehender Bestandtheil zu seyn schien, während der ähnlich krystallisirende Körper, welcher *Eugenin* genannt worden ist und welcher sich aus dem mit dem Nelkenöl überdestillirten Wasser allmälig ausscheidet, offenbar in den Nelken noch nicht fertig erzeugt vorkommt, sondern erst in dem Wasser aus der darin aufgelöst gebliebenen Nelkensäure (Jahresb, für 1857 S. 179) durch isomerische Umformung gebildet wird, indem er dieselbe Zusammensetzung, wie die Nelkensäure $=C^{20}H^{24}O^{4}$ besitzt und schon dadurch wesentlich von dem Caryophyllin verschieden ist.

Von dem aus der Nelkentinctur abgesetzten Caryophyllin hat nun E. Mylius (Archiv der Pharmacie CCIII, 392) durch seinen Vater eine Portion erhalten, damit mehrere Versuche angestellt und deren Resultate mit Ansichten über die Formel für das Caryophyllin und einer daraus dargestellten Säure mitgetheilt.

Das zur Disposition erhaltene Caryophyllin besass alle die Eigenschaften, welche durch seine Vorgänger davon bekannt sind, nur fand es Mylius nicht in Alkalien löslich. Auch zeigte es sich bei einer Elementar-Analyse nach der Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ zusammengesetzt, welche schon sein Vater und die anderen genannten Chemiker dafür constatirt hatten. Da nun aber diese Formel auch dem gewöhnlichen Lauruscampher zukommt, und es sich von diesem sehr wesentlich durch seine physikalischen Eigenschaften, namentlich durch seinen ausserordentlich hohen Schmelzpunkt von $+285^{\circ}$ und einen mit dem Quecksilber-Thermometer nicht mehr bestimmbaren Sublimationspunkt unterscheidet, so ist Mylius zur Erklärung der Differenzen für die Annahme geneigt, dass das Caryo-

phyllin ein doppelt so hohes Atomgewicht habe und folglich durch die Formel $C^{40}H^{64}O^{4}$ ausgedrückt werden müsse. Diese Ansicht stützt er insbesondere auf seine gleich nachher specieller erörterte Erfahrung, dass der Lauruscampher und dieses Caryophyllin ganz analoge, in den Eigenschaften aber wiederum entsprechend verschiedene Oxydationsproducte hervorbringen, nämlich der Lauruscampher $= C^{20}H^{32}O^{2}$ die bekannte *Camphersäure* $= C^{20}H^{32}O^{8}$ $(= \dot{H}^{2} + C^{20}H^{28}O^{6})$ und das Caryophyllin $= C^{40}H^{64}O^{4}$ die neu entdeckte *Caryophyllinsäure* $= C^{40}H^{64}O^{12}$ $(= \dot{H}^{2} + C^{40}H^{60}O^{10})$. Wir hätten uns hier also das Caryophyllin als ein Condensationsproduct von 2 Atomen Lauruscampher vorzustellen, welches zur Bildung der Caryophyllinsäure 8 Atome Sauerstoff aufnimmt, während der Lauruscampher zur Bildung der Camphersäure nur 6 Atome Sauerstoff bindet, und ist der Lauruscampher ein Aldehyd (Jahresb. f. 1859 S. 168 und 174) so würde es auch das Caryophyllin seyn, in welcher Beziehung wir an den Essigsäure-Aldehyd $= C^{4}H^{8}O^{2}$ erinnert werden, von denen sich ebenfalls 2 Atome zu 1 Atom eines neuen Aldehyd condensiren können, nämlich zu dem sogenannten *Crotonaldehyd* $= C^{8}H^{12}O^{2}$ (Jahresb. für 1871 S. 361 — wo aber Z. 15 von unten unrichtig „Crotonchloral" anstatt richtig „Crotonaldehyd" gedruckt steht), welcher dann ganz analogen Reactionen fähig ist, wie der einfache Essigsäure-Aldehyd; aber hier geht die Condensation unter Abscheidung von 2HO vor sich, in Folge dessen die Condensation von 2 Atomen Campher zu Caryophyllin ein nicht völlig gleiches Seitenstück darin findet.

Diese Caryophyllinsäure bildet sich nach Mylius leicht, wenn man Caryophyllin zu kleinen Portionen nach einander in rauchende Salpetersäure einträgt, indem man die letztere gut abgekühlt erhalt. Die Lösung erfolgt dabei unter starker Erwärmung und Gasentwickelung, und wenn die Lösung einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, beginnt plötzlich die Abscheidung der Caryophyllinsäure in Krystallen; lässt man nun erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit dadurch zu einem weissen Brei, der sich unter einem Mikroscop aus pinselförmig vereinigten Krystallnadeln darstellt. Diesen Brei bringt man dann auf einem mit einer Glaskugel verstopften Trichter, lässt um dieselbe herum die saure Lauge abtropfen, wäscht zuerst mit gewöhnlicher Salpetersäure und darauf mit Wasser, löst die Säure dann in Ammoniakliquor, filtrirt, setzt Salzsäure hinzu, löst die dadurch sich ausscheidende Caryophyllinsäure in Alkohol, scheidet sie durch Wasser wieder ab, und wiederholt die Lösung in Alkohol und Wiederausscheidung durch Wasser noch einmal, wodurch die Säure nun ganz rein auftritt. Aus der zuerst von der Säure abgetropften starken Salpetersäure kann durch Ausfällen mit Wasser etc. noch etwas Caryophyllinsäure gewonnen werden. Die reine Säure besitzt folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure, aber schwer in Wasser. Aus allen diesen Lösungsmitteln

tritt sie sowohl beim freiwilligen Verdunsten als auch beim Ausfällen mit Wasser nur amorph auf, und in den erwähnten pinselförmig vereinigten Nadeln kann sie nur aus rauchender Salpetersäure krystallisirt erhalten werden. Sie ist geschmacklos, entwickelt aber in dem Maasse, als sie sich in dem alkalischen Speichel auflöst, allmälig einen bitteren Geschmack. Feuchtes Lackmuspapier macht sie weinroth. Mit Ammoniakliquor und Lösungen von kohlensauren Alkalien bildet sie gelbe Flüssigkeiten, die fast wie eine Seifenlösung schäumen. Aus den letzteren entwickelt sie jedoch in der Kälte keine Kohlensäure, sondern sie erzeugt damit nur Bicarbonate und caryophyllinsaure Salze; beim Erhitzen kann sie aber Kohlensäure ganz austreiben.

Caryophyllinsaures Natron $=\dot{N}a^2+C^{40}H^{60}O^{10}$ wird erhalten, wenn man die Caryophyllinsäure in einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron auflöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdunstet. Es hinterbleibt dann als eine gelbe, bitter schmeckende, amorphe und sehr leicht zerreibliche Masse, die sich leicht in Wasser und in Alkohol löst, und aus dem letzteren durch Aether wieder abgeschieden wird.

Caryophyllinsaurer Baryt $=\dot{B}a^2+C^{40}H^{60}O^{10}+3\dot{H}O$ entsteht durch doppelte Zersetzung von caryophyllinsaurem Natron mit Chlorbarium. Er ist gelb, bitter schmeckend, in Wasser wenig löslich und wird durch Alkohol daraus wieder abgeschieden. Er ist so elektrisch, dass er beim Erwärmen oder Reiben nach allen Richtungen auseinanderstiebt.

Caryophyllinsaures Silberoxyd $=\dot{A}g^2+C^{40}H^{60}O^{10}$ ist der gelbe flockige Niederschlag, welcher in einer Lösung des caryophyllinsauren Natrons durch salpetersaures Silberoxyd entsteht. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Mylius will die chemische Untersuchung mit dieser Caryophyllinsäure noch weiter fortsetzen.

Eucalyptus. Unter der Ueberschrift: „*L'Eucalyptus*, Rapport sur son Introduction, sa Culture, ses Propriétés, Usages etc." hat Ravaret-Wattel über diese Pflanzengattung und ihre Species (Jahresb. für 1871 S. 125) eine interessante und lesenswerthe Abhandlung bearbeitet und in dem Pariser „Bulletin de la Soc. d'Acclimation 1871—1872" mitgetheilt, welche dann auch *englisch* im „Pharmac. Journal and Transact. 3 Ser. III, 22 und 43," so wie *deutsch* im Archiv der Pharmacie CCIII, 39" aufgenommen worden ist.

Eben so hat Köhler (Archiv der Pharmacie CCIII, 126 bis 146) einen ausführlichen Bericht über die auf

Eucalyptus Globulus bezüglichen neuesten Arbeiten erstattet, worin alle naturhistorischen, industriellen, chemischen und medicinischen Verhältnisse desselben abgehandelt werden, und welcher daher eine interessante Lectüre gewährt.

Beide Arbeiten sind so umfangreich und zu einem kürzeren Auszuge ungeeignet, dass ich mit einer vollständigen Wiedergabe die Grenzen dieses Berichts um so mehr überschreiten würde, als das Wichtige darüber für Pharmaceuten in den vorhergehenden Jahresberichten bereits referirt worden ist.

Broughton (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 150) hat die Rinde und die Blätter dieses Baumes auf Chinabasen untersucht und in beiden weder Chinin und Chinidin, noch Cinchonin und Cinchonidin auffinden können, auf welche Basen einige Angaben von Vauquelin hingedeutet hatten.

Camelliaceae. Camelliaceen.

Thea chinensis. In der „Deutschen Industrie-Zeitung" und daraus im „Polyt. Centralblatt N. F. XVII, 471" wird nachgewiesen, dass die Consumption des Thees in den letzteren Jahren in Folge einer Verminderung der Zölle, des steigenden Wohlstandes und einer Verbesserung der Verkehrs- und Zufuhrs-Mittel ansehnlich zugenommen hat.

Die gesammte Production beträgt gegenwärtig alljährlich 218 bis 220 Millionen Pfund.

Im Jahr 1868 lieferte *China* 186,3 und im Jahr 1869 schon 189,4 Millionen Pfund.

Japan exportirte im Jahr 1867 etwa nur 10, aber im Jahr 1869 schon 14,8 Millionen Pfund.

Von *Ostindien* wurden 1851 erst 262000, aber 1861 schon fast 1,5 und in den 3 Jahren 1867—1868, 1868—1869 und 1869 bis 1870 der Reihe nach steigend 7,8, 11,5 und 12,7 Millionen Pfund ausgeführt.

Von *Java* und *Madura* sind im Jahre 1870 etwa 2,2 Millionen Pfund Thee verschifft worden.

Der jährliche Consum von Thee hat nach dem Durchschnitt von 1868 bis 1871 pro Kopf der Bevölkerung betragen in

Grossbritanien	3,280	Pfund	Deutschland . .	0,040	Pfund
Nordamerika .	1,027	„	Frankreich . . .	0,019	„
Niederlande. .	0,896	„	Belgien	0,016	„
Dänemark . .	0,290	„	Schweden . . .	0,015	„
Russland. . .	0,244	„	Oesterreich-Ungarn	0,010	„
Schweiz . . .	0,058	„	Italien	0,0012	„

Bis zu einem gewissen Grade scheinen sich also Caffee (S. 56) und Thee einander zu ersetzen.

Die im vorigen Jahresberiche S. 201 nach Lieventhal mitgetheilte Nachweisung und Bestimmung des *Theins* im Thee ist auf Dragendorff's Veranlassung von Würthner (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 712) einer experimentalen Nachprüfung unterworfen und keineswegs befriedigend gefunden worden, nicht allein wegen Schwierigkeiten und Umstände in der Ausführung, sondern auch weil dadurch aus einerlei Thee nur halb so viel eines unreinen Theins erhalten wird, als man nach Mulder's

Verfahren (1838) schön rein erhält, und hat Würthner überhaupt das Verfahren von Mulder, ungeachtet der Widersprüche von Claus (Jahresb. für 1863 S. 51), Zöller (das. für 1871 S. 130) und Anderen, als die einfachste und beste Methode zur Isolirung des Theins aus Thee befunden. Nach derselben, um sie hier in Erinnernng zu bringen, wird der Thee 3 bis 4 Mal nach einander mit reinem Wasser durch ½ bis 1stündiges Digeriren im Wasserbade heiss extrahirt, die 3 oder 4 Auszüge mit einander vermischt, filtrirt, mit einer angemessenen Menge von Magnesia usta versetzt, damit unter Umrühren zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen, nun die klaren Aetherauszüge vermischt und destillirend verdunstet, wobei das Thein (Caffein) sogleich in schönen weissen Nadeln erhalten wird. Dasselbe Verfahren ist auch gleichwohl anwendbar, um Caffein aus Caffeebohnen, Paraguaythee etc. darzustellen.

Während Würthner nach dem Verfahren von Claus (Ausziehen mit Schwefelsäure enthaltenden Wasser etc.) z. B. aus einerlei Thee nur 1,27 und 1,48 Proc. Thein bekam, erhielt er nach Mulder's Methode daraus 1,53 Proc. Thein. Der Zusatz von Säure bei dem Ausziehen des Thees ist also eher hinderlich wie förderlich und daher überhaupt ganz abzurathen. Eben so hat es Würthner zweckmässiger befunden, zum Ausziehen des Theins nur Aether anzuwenden, und Chloroform nur dann, wenn es daranf ankommt, die Bestimmung etwas rascher auszuführen.

Nach Mulder's Methode hat Würthner 8 verschiedene Sorten von Thee, welche theils über Kiachta (Caravanenthee) und theils über Canton eingeführt worden waren, auf den Gehalt an *Thein* untersucht und davon nach Procenten gefunden in dem

Blumen-Thee	(Kiachta)	2,9	Grünen Thee	(Kiachta)	1,6
"	(Canton)	2,6	"	(Canton)	1,9
Schwarzen Thee	(Kiachta)	2,53	Gelben Thee	(Kiachta)	1,9
"	(Canton)	2,2	"	(Canton)	1,8

Ausserdem fand er im *Cap-Thee* 0,13, im *Paraguay-Thee* 0,8 und in der *Pasta Guarana* 1,1 Proc. Caffein oder Thein.

Ueber den Thee hat ferner R. Weyrich (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 322—336 und 353—364) eine eben so mühsame und gründliche wie resultatenreiche Arbeit veröffentlicht, zu welcher er sich im Wesentlichen die Aufgabe gestellt hatte, die in Folge der Analyse eines aus ganz jungen Blättern vom Theestrauch zubereiteten *Himelaya-Thees* vom Zöller (Jahresb. für 1871 S. 128) aufgestellten Thesen:

1) Dass der Thee um so reicher an Thein (Caffein) sey, je jünger und unentwickelter die Blätter dazu wären, und 2) dass man die Güte des Thees auch durch eine Analyse der Asche von demselben dadurch erfahren könne, dass der relative Gehalt an Kali und Phosphorsäure darin um so grösser sey, je jünger die Blätter, und dagegen um so ärmer daran, aber entsprechene reicher an Kalkerde, je älter und entwickelter die Blätter,

einer genauen und weit ausgedehnteren experimentellen Prüfung zu unterziehen, zumal wenigstens die erstere These (wie auch Ref. in dem citirten Jahresberichte schon dazu bemerkte) mit

unseren bisherigen practischen Erfahrungen in Widerspruch zu stehen schien, und ist nun Weyrich durch zweckmässige chemische Studien von 23 verschiedenen und als dazu geeignet erwählten Theesorten im Allgemeinen auch zu dem Resultat gekommen, dass die beiden von Zöller aufgestellten Thesen keineswegs als stichhaltig angesehen werden können.

Seiner grossartigen chemischen Untersuchung der 23 Theesorten gab er daher solche specielle Richtungen, um mit den erhaltenen Resultaten die folgenden Fragen:

Steht der Gehalt an Thein einer Theesorte im geraden Verhältnisse zu ihrer Qualität als Genussmittel? Ist die aschenärmere Theesorte besser als die an Aschenbestandtheilen reichere? Ist die an löslichen Aschenbestandtheilen reichere Theesorte besser, als die an solchen ärmere? Kann der Gehalt an Kali und an Phosphorsäure in einer Theesorte bei Beurtheilung ihrer Qualität den Ausschlag geben? Hat das Wasserextract der bessern Theesorte mehr Phosphorsäure als das der schlechteren? Besitzt der bessere Thee reichlicher in Wasser lösliche Bestandtheile als der schlechtere? Ist die bessere Theesorte auch die stickstoffreichere?

mit Thatsachen motivirend beantworten zu können. Die Qualität der Theesorten basirt Weyrich auf den Kaufpreis derselben, weil die Nachfrage nach einer Handelssorte, welche den Preis normirt, durch den Geschmack der Consumenten bedingt wird und derselbe vorläufig noch das einzige Kriterium der Güte ist.

Für die zahlreichen Bestimmungen des Theins war es nun zunächst erforderlich, ein Verfahren in Anwendung zu bringen, nach welchem man dasselbe möglichst rasch, aber zugleich auch sicher und genau der ganzen Menge nach aus dem Thee erhält; er prüfte daher die bisher dazu vorgeschlagenen und befolgten Methoden von Mulder, Peligot, Claus, Zöller und Lieventhal, und benutzte er schliesslich die von Mulder, nachdem er sie, gleichwie schon Würthner im Vorhergehenden, als beste erkannt hatte. Weyrich fand jedoch zum Ausziehen des Theins aus den mit Magnesia eingetrockneten Auszuge das Chloroform zweckmässiger wie Aether, weil es dasselbe weit leichter löst und daher die Ausschüttelungen bis zum Erschöpfen viel rascher vollendet werden können.

Um die löslichen Aschenbestandtheile besser berechnen zu können, äscherte er den in Wasser unlöslichen Rückstand der Theesorten ein, um die Asche daraus dann von der Aschenmenge des ganz unbehandelten Thees abzuziehen. Mit der Asche der in Wasser unlöslichen Substanz wurde nachher auch noch eine Phosphorsäure-Bestimmung vorgenommen.

Zur Bestimmung des Gehalts an *Kali* wurde die Asche mit Wasser erschöpft, die erhaltenen Lösungen vermischt, filtrirt, das kalk- und magnesiafreie Filtrat mit Platinchlorid im Ueberschuss ausgefällt, das Gemisch zur Trockne verdunstet, das überschüssige Platinchlorid mit Alkohol und Aether ausgezogen und das rückständige Kaliumplatinchlorid auf Kali berechnet.

Der Gehalt an *Phosphorsäure* wurde in der Weise ermittelt, dass er die Asche in Salpetersäure löste, die filtrirte Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak im Ueberschuss vermischte, das sich

dadurch abscheidende phosphormolybdänsaure Ammoniak abfiltrirte, nun in Ammoniak löste und die Phosphorsäure daraus als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausfällte, diese glühte und auf Phosphorsäure berechnete.

Den Gehalt an *Stickstoff* erhielt Weyrich durch Glühen des Thees mit Natron-Kalk, Auffangen des dabei erzeugten Ammoniakgases in einer bestimmten Menge von Normalschwefelsäure, Titriren der letzteren mit Normal-Natronlauge und Berechnen nach dem dadurch erkannten Gehalt an erzeugtem schwefelsauren Ammoniak.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile des Thees wurde eine bestimmte Menge davon mit Wasser erschöpfend ausgezogen, die rückständige Blättermasse bei + 120° getrocknet, gewogen und der Verlust auf Procente berechnet, davon aber noch die hygroscopische *Feuchtigkeit* abgezogen, welche der Thee im gewöhnlichen Zustande enthält, und welche er bei + 120° verliert.

Da endlich der Thee neben kleinen Mengen der zu seiner Constitution gehörenden *Kieselerde* auch noch mehr oder weniger *Sand* mechanisch beigemischt enthält, so war es nöthig, auch diese Körper zu bestimmen, was in einer besonderen Menge der Asche durch Behandeln mit Salzsäure geschah.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate stellt Weyrich nun in mehreren Tabellen nach einander zusammen, um dann die Erörterung der oben erwähnten Fragen daran zu knüpfen.

Die erste Tabelle enthält die *Namen* der 23 Theesorten, dann den *Preis* für ein russisches Pfund (a) in Rubeln und Kopeken, hierauf den Gehalt an *Thein* in nicht getrocknetem Zustande (b), nun den hygroscopischen *Wassergehalt* (c) und endlich den Gehalt an *Kieselerde* und *Sand* (d), sämmtlich nach Procenten:

		(a)	(b)	(c)	(d)
1)	Gelber Thee	3 R.	1,78	10,90	1,64
2)	dto.	5 „	1,61	7,10	0,35
3)	dto.	6 „	1,49	9,09	0,27
4)	dto.	8 „	1,43	9,88	0,85
5)	Grüner Thee	2 R. 50 K.	1,82	8,35	0,85
6)	dto.	3 R.	1,66	8,82	0,98
7)	dto.	4 R. 50 K.	1,61	7,92	0,58
8)	Schwarzer Thee	1 „ 20 „	1,36	10,63	0,99
9)	dto.	1 „ 40 „	1,79	10,25	0,83
10)	dto.	1 „ 60 „	1,65	10,43	1,35
11)	dto.	1 „ 75 „	1,89	9,98	0,89
12)	dto.	2 „	2,08	9,47	1,19
13)	dto.	2 „ 20 „	2,11	10,70	1,11
14)	dto.	2 „ 50 „	2,14	10,90	0,98
15)	Blumen-Thee	2 „ 20 „	2,12	9,46	1,03
16)	dto.	2 „ 50 „	2,13	8,79	1,12
17)	dto.	2 „ 70 „	1,81	10,51	0,92
18)	dto.	3 „	1,79	12,66	0,83

		(a)	(b)	(c)	(d)
19)	Blumen-Thee	3 R. 20 K.	1,95	12,00	0,97
20)	dto.	3 „ 50 „	1,79	11,09	0,97
21)	dto.	4 „	2,02	10,36	0,89
22)	dto.	5 „	2,68	10,72	0,73
23)	dto.	7 „	3,09	11,05	0,54

Nr. 1 bestand nur aus ausgebreiteten Blättern von 25 bis 47 Mm. langen Blattplatten, und Knospen von 8 Mm. Durchmesser. — Nr. 2 bestand nur aus einzelnen ausgebreiteten Blättern von 30 bis 40 Mm. langen Blattplatten. — Nr. 3 bestand aus sehr vielen Blattstielspitzen mit zusammen gefalteten unentwickelten Blättern mit 3 bis 5 Mm. im Durchmesser haltenden Knospen und 21 Mm. langen Blättern. — Nr. 4 bestand aus noch etwas weniger entwickelten Knospen und Blattspitzen und wenig ausgebreiteten Blättern. — Nr. 5, 6 und 7 betrafen ausgewachsene, aber noch nicht lederartige Blätter, anscheinend meist absichtlich halbirt; keine Knospen: Nr. 5 derber als die beiden übrigen, blau gefärbt und wenig gerollt; Nr. 6 besteht aus Kugeln und Nr. 7 aus gerollten Cylindern. — Nr. 8 bestand aus meist ausgewachsenen und sehr zerknitterten Blättern. — Nr. 9—12 meist ausgewachsene, wenig zerknitterte, meist halbirte Blätter; 11 und 12 weniger derbe als 9 und 10, so dass sie nach ½stündiger Einwirkung von Wasser beim Druck mit einem Glasstabe leicht zerrissen. — Nr. 13 und 14 meist nicht völlig ausgewachsene, wenig derbe und meist halbirte Blätter. — Nr. 15 und 16 meist nicht völlig ausgewachsene Blätter mit einigen beigemengten Blattstielspitzen, bei Nr. 16 etwas reichlicher. — Nr. 17 bis 20 durchschnittlich halb entwickelte Blätter mit einigen Blattstielspitzen und, namentlich bei Nr. 17, Knospen. — Nr. 21 bis 23 nur junge und unausgewachsene Blätter ohne Knospen, namentlich bei 23 lange nicht halb und bei 21 kaum halb ausgewachsen.

Ein Blick auf die Tabelle weist offenbar eine gewisse Regelmässigkeit darin aus, dass bei dem *gelben* und *grünen* Thee der Gehalt an Thein mit der Güte der Theesorten abnimmt, und demnach im geraden Verhältniss zur Cellulose steht, während beim schwarzen Thee genau das Umgekehrte stattfindet, indem hier der Gehalt an Thein mit der Güte der Sorte steigt, um beim Blumenthee in den niedrigsten Sorten auch noch ein ziemlich hoher zu seyn, dann jedoch plötzlich zu fallen und nun ganz regelmässig mit der Güte der Sorte auch hier wie beim schwarzen Thee zu wachsen, also im umgekehrten Verhältnisse zum Cellulose-Gehalt zu stehen.

Diese ungleichartige Entwickelung des Theins bleibt jedenfalls noch sehr räthselhaft. Der Boden, worauf der Theestrauch gewachsen, übt darin keinen erheblichen Einfluss aus, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate der Analysen gleichnamiger Theesorten zeigen, je nachdem sie von russischen Unternehmern auf ihren Besitzungen in China oder von Chinesen an

ganz anderen Plätzen zubereitet und von den ersteren über Kiachta und von den letzteren über Canton importirt werden; die erstere Rubrik weist den Gehalt an *Wasser* (a), die zweite den Gehalt an *Thein* (b), die dritte die in *Wasser unlöslichen Bestandtheile* (c), die vierte die in *Wasser löslichen Bestandtheile* (d), die fünfte die *Aschenbestandtheile* des Thees in Summa (e) und die sechste die davon in *Wasser unlöslichen Bestandtheile* (f), sämmtlich nach Procenten aus:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Blumen-Thee						
Kiachta	7,4	2,9	58,7	33,9	5,1	2,2
Canton	5,8	2,6	58,3	35,9	6,2	2,4
Schwarzer Thee						
Kiachta	6,5	2,5	63,1	30,4	6,5	2,4
Canton	6,0	2,2	61,4	32,0	6,7	2,8
Grüner Thee						
Kiachta	6,3	1,6	62,5	31,2	5,8	2,5
Canton	6,4	1,9	56,3	37,3	6,9	2,4
Gelber Thee						
Kiachta	5,8	1,9	59,2	35,0	5,3	2,3
Canton	6,1	1,8	49,3	44,6	5,7	2,1

Einen Einflusss auf den Gehalt an Thein hat dagegen unstreitig die Zubereitungsweise, denn wenn man z. B. nach Popow bei der Fabrication der schwarzen Theesorten die Blättermassen so zusammendrückt, dass dadurch aus denselben selbst Saft ausgepresst wird, so kann solches nicht ohne allen Einfluss auf den Gehalt an Thein bleiben. Einen grösseren Einfluss haben aber jedenfalls die 3 Jahreszeiten (April, Juni, August), in welchen man die Blätter für die Zubereitung der Theesorten einsammelt. Anerkannt ist es längst, dass die erste Erndte die besten Sorten vom sogenannten Blumenthee liefert, welcher noch keine Blüthenknospen oder Blüthen beigemengt enthält, in Folge dessen die Blätter offenbar vor dem Blühen des Strauchs gesammelt werden, und kann es in so fern nicht befremden, dass derselbe reicher an Thein ist, indem ja manche andere Gewächse (Hyoscyamus) vor dem Blühen in ihren Blättern reicher an organischen Basen befunden worden sind. In den mittelguten Sorten kann man dagegen schon, wenn auch wenig, Blüthenknospen auffinden und scheinen sie von der zweiten Erndte herzurühren, bei der der Theestrauch bereits blüht und er in seinen Blättern weniger Thein enthält. In den ältesten Blättern eines im botanischen Garten von St. Petersburg fand Weyrich zur Zeit der Blüthe 1,33 und in den jüngeren nur 0,8 Procent Thein (für die trocknen Blätter berechnet). In den gelben Theesorten findet man endlich bedeutende Mengen von Blüthenknospen und im Allgemeinen um so mehr, je besser er ist. In diesen Sorten ist nun aber der Gehalt an Thein entschieden am geringsten und in der besten gerade am niedrigsten, woran übrigens auch die reichliche Menge von vorhandenen Blüthenknospen mit Schuld ist, indem Weyrich aus trocknen Blüthenknospen nur 0.41 Procent

Thein erzielen konnte. Von der dritten Erndte werden nur die besten Blätter zum schwarzen Thee, die derberen Blätter und Abfälle dagegen nur zum sogenannten Ziegelthee verwandt. Weyrich folgert nun, dass, wenn seine Hypothese richtig wäre, gerade in diesen Sorten der Gehalt an Thein grösser sein müsse, wie solches Claus auch schon beim Ziegelthee erwiesen habe. Uebrigens räumt Weyrich ein, dass seine Hypothese bei dem grünen Thee und bei den schlechtesten schwarzen Theesorten vielleicht nicht ganz ausreiche.

Hierauf lässt Weyrich eine Tabelle folgen, worin er die Resultate seiner Bestimmungen (a) der Aschenbestandtheile des Thees direct, (b) der Aschenbestandtheile des sandfreien Thees, (c) der Aschenbestandtheile des in Wasser unlöslichen Theils und (d) des sandfreien in Wasser unlöslichen Theils zusammenstellt und zwar nach Procenten von den 23 Theesorten:

		(a)	(b)	(c)	(d)
1)	Gelber Thee	5,92	5,28	2,16	1,42
2)	dto.	6,12	5,77	1,99	1,64
3)	dto.	5,61	5,34	2,12	1,85
4)	dto.	5,33	4,48	2,79	1,84
5)	Grüner Thee	6,82	5,97	2,74	1,89
6)	dto.	6,21	5,20	2,50	1,52
7)	dto.	5,78	5,23	2,04	1,46
8)	Schwarzer Thee	6.07	5,08	2,89	1,90
9)	dto.	6,51	5,68	3,68	2,85
10)	dto.	6,00	4,65	3,75	2,40
11)	dto.	6,22	5,24	3,04	2,06
12)	dto.	5,62	4,43	3,19	2,00
13)	dto.	6,18	5,07	—	—
14)	dto.	5,78	4,80	2,79	1,81
15)	Blumen-Thee	6,15	5,12	2,69	1,66
16)	dto.	5,89	4,77	3,15	2,03
17)	dto.	5,62	4,70	2,32	1,40
18)	dto.	5,66	4,83	2,47	1,64
19)	dto.	6,20	5,23	2,47	1,50
20)	dto.	6,57	5,60	2,45	1,48
21)	dto.	5,45	4,56	2,38	1,49
22)	dto.	5.48	4,75	2,04	1,31
23)	dto.	5,83	5,29	1,99	1,45

Aus diesen Zahlen kann noch viel weniger eine Schlussfolgerung erzielt werden, indem hier schon an und für sich nur sehr geringe Unterschiede vorhanden sind und dabei auch eine solche Unregelmässigkeit in den Procentgehalt vorherrscht, dass von einer Werthbestimmung nach dieser Richtung noch viel weniger die Rede seyn kann, und nicht anders verhält es sich mit der Asche des in Wasser unlöslichen Theils, indem auch hier der Aschengehalt eben so wechselt, wenn man überhaupt von Unterschieden sprechen will.

Bei der Bestimmung des Gehalts an *Kali* ergaben sich (a) der Gehalt im ganzen Thee, (b) in der Asche und (c) in der sandfreien Asche nach Procenten beim

	(a)	(b)	(c)
1) Gelben Thee	2,53	42,82	47,91
4) dto.	2,10	39,55	46,87
5) Grünen Thee	2,27	33,40	38.02
7) dto.	2,48	42,99	47,69
8) Schwarzen Thee	2,23	36,88	43,89
14) dto.	1,97	34,19	41,04
15) Blumen-Thee	2,28	37,94	44,53
23) dto.	2,23	38,24	42,11

Diese wenigen Bestimmungen beweisen schon, wie unzulässig eine Werthbestimmung des Thees nach dem Gehalt an Kali ist. Zöller's These findet sich nämlich nur beim grünen Thee bestätigt, indem die beste Sorte einen höheren Kaligehalt besitzt, wie die schlechteste, während bei den übrigen Theesorten gerade das Umgekehrte stattfindet, die schlechteste Sorte also einen höheren Kaligehalt ausweist.

Bei der Bestimmung des Gehalts an *Phosphorsäure* erhielt ihn Weyrich (a) für den ganzen Thee, (b) in der Gesammtasche, (c) in der sandfreien Gesammtasche, (d) in dem in Wasser unlöslichen Theil der Asche und (e) in dem in Wasser unlöslichen Theil auf die sandfreie Gesammtasche berechnet, und zwar nach Procenten beim

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1) Gelben Thee	1,09	18,47	18,59	0,56	10,60
2) dto.	—	—	—	0,53	9,18
3) dto.	0,80	16,65	16,69	0,64	11,98
4) dto.	1,33	25,02	25,23	0,61	13,61
5) Grünen Thee	0,79	11,65	11,74	0,32	5,36
6) dto.	0,72	11,67	11,77	0,47	8,98
7) dto.	0,77	13,32	13,39	0,36	6,92
8) Schwarzen Thee	0,79	13,11	13,24	0,37	7,28
9) dto.	0,93	14,30	14,41	0,30	5,28
10) dto.	0,83	13,84	14,02	0,32	6,88
11) dto.	—	—	—	0,37	7,06
12) dto.	1,03	18,42	18,64	0,35	7,90
13) dto.	1,14	18,54	18,74	0,35	6,90
14) dto.	1,11	17,25	17,42	0,42	8,75
15) Blumen-Thee	0,88	14,42	14,56	0,41	8,00
16) dto.	0,87	14,79	14,95	0,40	8,38
17) dto.	1,27	19,92	20,10	—	—
18) dto.	0,94	16,71	16,84	—	—
19) dto.	1,04	16,88	17,04	0,44	8,41
20) dto.	0,94	14,43	14,57	0,43	7,67
21) dto.	1,24	22,83	23,03	0,42	9,21
22) dto.	1,27	23,19	23,36	0,46	9,68
23) dto.	1,56	25,64	25,77	0,54	10,20

Diese Resultate sprechen schon eher für die These, dass die besseren Theesorten mehr Phosphorsäure enthalten, als die schlechteren. Namentlich weist unter den gelben Theesorten die schlechteste nur 18,47, die beste dagegen 25,02, unter den grünen Theesorten die schlechteste nur 11,65, die beste dagegen 13,32, unter den schwarzen Theesorten die schlechteste nur 13,11, dagegen die beste 17,25, und unter den Blumentheesorten die schlechteste nur 14,45, dagegen die beste 25,64 Proc. Phosphorsäure aus. Bei den einzelnen Gliedern der Reihe kommen jedoch auch Abweichungen vor.

Die erwähnten 23 Theeproben ergaben (a) an in Wasser löslichen Bestandtheilen und (b) an darin unlöslichen Bestandtheilen in Procenten:

		(a)	(b)
1)	Gelber Thee	35,5	53,6
2)	dto.	41,1	51,8
3)	dto.	38,8	52,2
4)	dto.	36,5	53,7
5)	Grüner Thee	33,5	58,2
6)	dto.	39,9	51,3
7)	dto.	37,5	54,6
8)	Schwarzer Thee	44,5	44,9
9)	dto.	32,4	57,4
10)	dto.	33,3	56,3
11)	dto.	26,8	63,3
12)	dto.	30,7	59,9
13)	dto.	27,2	62,1
14)	dto.	27,2	61,9
15)	Blumen-Thee	29,1	67,5
16)	dto.	30,0	61,3
17)	dto.	29,4	60,1
18)	dto.	24,8	62,6
19)	dto.	26,7	61,3
20)	dto.	30,5	58,5
21)	dto.	31,2	58,5
22)	dto.	31,9	57,4
23)	dto.	32,8	57,2

Eine gewisse Berechtigung kann hiernach den Thesen von Zöller nicht abgesprochen werden, weil namentlich beim Blumenthee die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile, abgesehen von Schwankungen, mit der Güte des Thees steigt, aber Misstrauen muss auch diese Art der Werthbestimmung erregen, weil sie eben nicht überall gleichmässig ist, indem z. B. bei den gelben Theesorten gerade die schlechteste Sorte fast denselben Gehalt an in Wasser löslichen Bestandtheilen, wie die feinste besitzt und die mittleren einen viel höheren Gehalt daran ausweisen, und indem gerade die schlechteste Sorte vom schwarzen Thee den weitaus grössten Gehalt an in Wasser löslichen Bestandtheilen hat. Diese

Art der Werthbestimmung kann also auch nicht für echte Theesorten maassgebend seyn, wogegen sie für verfälschte Sorten, namentlich wenn sie schon einmal ausgezogen waren, zu empfehlen ist. Bei der schlechtesten schwarzen Theesorte nimmt Weyrich schon eine fremde Beimengung an. So wird z. B. dem Thee wohl Soda zugesetzt, in Folge welcher das Wasser mehr Körper aus dem Thee aufnimmt als reines Wasser; man setzt dem Thee ferner kleine Mengen von Catechu, Lakritzen und andere stark färbende Körper zu.

Den Gehalt an *Stickstoff* fand Weyrich in den folgenden Theesorten nach Procenten:

1) Gelben Thee	6,72	8) Schwarzen Thee	4,15
4) dto.	6,60	14) dto.	5,26
5) Grünen Thee	6,02	16) Blumen-Thee	4,75
6) dto.	6,01	23) dto.	5,19

Bei den schwarzen Theesorten und bei den Blumentheesorten bestätigt sich hiernach zwar die These, dass die bessere Sorte einen höheren Gehalt an Stickstoff besitzt; wogegen aber die gelben und grünen Theesorten davon abweichen, indem hier die feinere Sorte weniger Stickstoff enthält, was auch bei den im Preise sehr weit auseinander stehenden Gliedern 14 und 23 stattfindet.

Weyrich hat es daher durch seine Forschungen als unmöglich befunden, einen *chemischen Weg* zur Werthbestimmung einzelner Theesorten nachzuweisen, wenn dieselben unverfälscht sind, während es leicht ist, auf demselben verfälschte Sorten zu constatiren. Er ist ferner der Ansicht, dass man auch durch quantitative Ermittelung anderer Bestandtheile des Thees (Gerbsäure, Boheasäure, Quercetin etc.) zu keinem bessern Resultat gelangen werde.

Die sämmtlichen von Weyrich chemisch studirten Theesorten sind im Sommer 1872 von Popow in Moskau geliefert worden.

Hieran schliesst Weyrich auch noch die Resultate, welcher der Stud. Lehmann bei der quantitativen Bestimmung des Schleims und der Gerbsäure und Boheasäure in 4 Sorten Thee des Petersburger Handels (mit beigesetzten Preisen für ein Russ. Pfund in Rubeln) nach Procenten erhalten hat:

	Preis:	Schleim:	Gerb-u. Boheasäure:
Schwarzer Thee . . .	2	5,32	9,42
Grüner Thee	3	6,40	12,32
Feiner Blumen-Thee . .	5	5,88	11,24
Feiner gelber Thee . .	8	5,32	12,70

woraus aber für den Werth des Thees natürlich auch noch nichts gefolgert werden kann.

Mit dem *Thee* sind ferner ausführliche Studien von Allen (Pharmac. Journal and Transact 3 Ser. IV, 331) und von Wanklyn (das. S. 344) unternommen und deren Resultate mitgetheilt

worden, mit denen ich aber wegen ihres Umfangs diesen Bericht nicht mehr überfüllen zu dürfen glaube.

Büttneriaceae. Büttneriaceen.

Theobroma Cacao. In einigen Sorten enthülseter *Cacaosamen* und deren Schalen, so wie in 10 Sorten *Chocolade* hat Duclaux (Bullet. de la Soc. chimique 1872 und Wittstein's Vierteljahrsschrift XXII, 255) den Gehalt an Asche (a) in Procenten, den von 100 Theilen derselben in Salzsäure unlöslichen Rückstand (b) und unter Beachtung der weiter unten in der Pharmacie beim „Cuprum" mitgetheilten Vorsichtsregeln den Gehalt an Kupfer (c) nach Procenten bestimmt und gefunden in der

	(a)	(b)	(c)
Cacao Maragnon, Kern	3,20	0	0,0040
„ „ „	3,02	0	0,0025
„ Caraccas „	3,14	0,05	0,0009
„ Guajaquil „	2,90	0	0,0024
„ der Inseln „	2,80	0	0,0021
„ Maragnon, Schale	7,32	1,03	0,0225
„ Caraccas „	16,60	8,66	0,0200
Andere Schale	9,52	2,59	0,0250
„ „	10,44	3,20	0,0035
Chocolade A.	1,87	0,31	0,0030
B.	1,35	0,10	0,0007
C.	1,40	0,08	0,0005
D.	2,90	0,82	0,0020
E.	2,20	0,26	0,0010
F.	2,40	0,28	0,0018
G.	2,80	2,10	0,0120
H.	6,19	2,32	0,0125
I.	1,80	0,43	0,0005
K.	5,20	3,00	0,0020

Daraus folgt, dass die Cacaosamen sowohl in ihrem Kern als auch, und noch mehr in ihren Schalen natürlich schon eine geringe Menge von Kupfer enthalten und dass dieses auch in die aus den Kernen fabricirte

Chocolade übergehen muss, und aus der grossen Differenz in der Asche, welche die Kerne und die Schalen liefern, sowie aus der Menge, welche sich von der Asche in Salzsäure löst, und aus dem Gehalt an Zellstoff kann man erkennen, ob eine Chocolade mit dem Pulver der Schalen verfälschst worden ist, wie man solches aus den Resultaten der Analysen von 2 Chocoladenproben ersieht, welche Dulaux zu diesem Zwecke vorlegt. Er fand nämlich nach Procenten in

	Fett	Traubenzucker	Rohrzucker	Stärke	Zellstoff	Asche	In Salzsäure lösliche Theile der Asche	Wasser	Extractivstoff
A.	21,2	1,5	34,2	6,4	15,6	6,2	2,3	3,4	11,4
B.	27,6	0	49,8	1,7	7,0	2,0	0	1,8	10,1

Hiernach erklärt Duclaux die unter A. aufgeführte Chocolade mit Stärke und mit Cacaosamenschalenpulver verfälscht, so wie er in dem Fett auch ein Gemisch von Cacaofett mit einem Oele erkannte. — Diese Beurtheilung dürfte richtig seyn, nach der Analyse der Cacaosamen von Mitscherlich (Jahresb. für 1859 S. 63) aber nicht so auch eine Verfälschung mit Stärke (vergl. den Art. „Chocolata" weiter unten in der Pharmacie).

Meliaceae. Meliaceen.

Azadirachta indica Juss. Melia Azederach L. Die in Ostindien mehrfach und besonders als Fiebermittel im Ruf stehende Rinde dieser Meliacee ist von Broughton (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Scr. III, 992) chemisch untersucht worden. Als bitter schmeckenden und wirksamen Bestandtheil konnte er weder eine organische Base, (also auch nicht das von Landerer — Jahresb. für 1854 S. 57 — ganz unmotivirt aufgestellte *Azadirachtin*) noch sonst einen farblosen und krystallisirten Körper daraus isoliren, sondern nur ein *amorphes Harz* auf folgende Weise:

Man extrahirt die Rinde mit 60procentigem Spiritus, vermischt den filtrirten Auszug mit Wasser, sammelt, wäscht und trocknet das dadurch ausgeschiedene Harz, zieht dasselbe mit Benzol aus, verdunstet die filtrirte Lösung und behandelt den Rückstand der Reihe nach mit Schwefelkohlenstoff, Aether und absolutem Alkohol, wobei es dann rein zurückbleibt. — Der Alkohol lässt beim Verdunsten feine, farblose, geschmacklose und in Wasser unlösliche Nadeln zurück, die bei + 175° schmelzen, aus C. H. und O. bestehen, aber in zu geringer Menge erhalten wurden, um genauer untersucht werden zu können, und Broughton betrachtet sie nicht als einen wirksamen Bestandtheil. —

Das beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff etc. zurückgebliebene *Harz* ist weich, dunkelbraun, riecht angenehm wie die Rinde, schmeckt auch in verdünnter Lösung sehr bitter, löst sich nur wenig in Wasser, leichter in Benzol und schwachem Alkohol, aber nicht in fetten Oelen. Es schmilzt bei +92°, löst sich in siedenden Laugen von fixen Alkalien und wird durch Säuren anscheinend verändert daraus wieder abgeschieden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt. Die schwierig ausführbare Elementar-Analyse führte schliesslich zu der Formel $C^{36}H^{100}O^{11}$. Mit Salpetersäure bildet es ein gelbes amorphes Nitroproduct von der Formel $C^{36}H^{92,4}NO,O^{11}$.

Die Blätter dieses Baumes enthalten nur wenig von demselben harzartigen Bitterstoff.

Wiewohl der Baum und seine Organe einen angenehmen Geruch verbreiten, so konnte Broughton durch Destillation mit Wasser doch kein flüchtiges Oel daraus erzielen.

Die Azadirachta indica ist auch in die Pharmacopoeia of India (Jahresb. für 1871 S. 3 sub. 5) aufgenommen worden.

Sarmentaceae. Sarmentaceen.

Vitis vinifera. In den jungen *Trieben* und *Blättern* des *Weinstocks* hat Neubauer (Zeitschrift für analytische Chemie XII,46) bei einer sehr sorgfältigen Analyse die folgenden Bestandtheile gefunden:

Quercitrin.	Inosit.	Weinsauren Kalk.
Quercetin.	Zucker.	Phosphorsauren Kalk.
Weinsäure.	Stärke.	Schwefelsauren Kalk.
Aepfelsäure.	Gerbstoff.	Gummi.
Oxalsäure.	Weinstein.	Ammoniak.

und ausserdem einen mit Aether ausziehbaren krystallinischen, aber unentschieden gebliebenen Körper. *Brenzcatechin* und *Glycolsäure* (Jahresb. für 1872 S. 204) darin zu suchen, hat sich Neubauer für spätere Untersuchungen vorbehalten.

Im *Herbst* gesammelte Blätter gaben etwas andere Resultate, indem er z. B. aus 19 Pfund trockner Rieslingsblätter 4,8 Grammen Quercetin, aber kaum Spuren von Quercitrin bekam. Inosit und Aepfelsäure scheinen in der späteren Vegetationsperiode zu fehlen.

Wegen der sehr lehrreichen Untersuchungsmethode muss ich hier auf die Abhandlung verweisen.

Hippocastaneae. Hippocastaeen.

Aesculus Pavia. In den Cotyledonen dieser im südlichen und westlichen Virginien einheimischen und den Bewohnern schon lange auch als giftig bekannten Hippocastanee hat Batchelor (Americ. Journal of Pharmacy 4 Ser. III, 145) einen eigenthümlichen Bitterstoff gefunden, welcher der Träger der giftigen Wirkung ist, aber noch keinen bestimmten Namen erhalten hat.

Dieser giftige Bestandtheil ist ein Glucosid, welches sich durch Salzsäure in Zucker und in einen in kleinen gelblich weissen Krystallen anschiessenden Körper spaltet. Es ist auch von Argyräscin und Aphrodäscin verschieden, welche Körper von Rochleder (Jahresb. für 1864 S. 77). in Aesculus Hippocastanum gefunden worden sind.

Das giftige Glucosid bekam Batchelor in hellgelblichbraunen glänzenden Schuppen, welche einen ausserordentlich bitteren und scharfen Geschmack besitzen und ein anhaltendes Gefühl von Trockenheit im Schlunde zurücklassen. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform, aber löslich in Alkohol, auch ziemlich löslich in

Wasser, womit es eine schäumende und Lackmus röthende Flüssigkeit bildet, welche weder durch Bleiessig noch durch Barytwasser gefällt wird. Es löst sich ferner in Kalilauge und die Lösung verdickt sich nicht beim Erwärmen. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es nur eine dunkelgelbe Lösung, die aber durch wenig Wasser purpurroth wird und beim Frwärmen eben so gefärbte Flocken absetzt, unter Entwickelung des Geruchs nach Valeriansäure, und wird diese Säure in der That auch erhalten, wenn man die Lösung in Schwefelsäure destillirt. — Es verdient genauer chemisch studirt zu werden.

Ausserdem fand er in den Cotyledonen noch 5 Proc. fettes Oel, 12 Proc. Stärke, 2,5 Proc. Rohrzucker und Fruchtzucker, eine geringe Menge von einer krystallisirbaren organischen Säure etc.

Rhamneae. Rhamneen.

Rhamnus cathartica. Nach Van Pelt (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIX,I) wird der *Saft reifer Kreuzdornbeeren* in Anvers etc. häufig als Purgirmittel angewandt und, da der Kreuzdorn dort wenig vorkommt, häufig durch den Saft der Beeren vom Faulbaum (Rhamnus Frangula) substituirt Nach einer botanischen Characteristick beider Rhamnus-Arten, welche ich hier als bekannt voraussetze, gibt er daher die ungleiche Beschaffenheit und die Reactionen des Safts derselben an, wodurch man sie zu unterscheiden vermag:

Der Saft der Kreuzdornbeeren hat eine schöne *Purpurfarbe*, der der Faulbaumbeeren dagegen eine *weinrothe* Farbe.

Durch *Eisenchlorid* wird der Saft der Kreuzdornbeeren *dunkelgrün* und der vom Faulbaumbeeren röthlich braun.

Durch *Bleiessig* gibt der Kreuzdornbeerensaft einem gelblich grünen und der Faulbaumbeerensaft einen blaugrünen Niederschlag.

Mit *Kalialaun* färbt sich der Kreuzdornbeerensaft *grün* und der Faulbeerenbaumsaft *purpur*.

Durch *schwefelsaures Eisenoxydul* färbt sich der Kreuzdornbeerensaft *braun* und der Faulbaumbeerensaft *violett*.

Durch *Brechweinstein* wird der Kreuzdornbeerensaft *grün* und der Faulbaumbeerensaft *purpurfarbig*.

Durch *Natronbicarbonat* färbt sich der Kreuzdornbeerensaft schön *dunkelgrün* der Faulbaumbeerensaft dagegen *grünlichblau*.

Durch *Kalkwasser* wird der Kreuzdornbeerensaft *grünlichgelb*, der Faulbaumbeerensaft *blaugrün*.

Durch *Bittersalz* färbt sich der Kreuzdornbeerensaft *röthlichbraun*, der Faulbaumbeerensaft dagegen *rosafarbiy*.

Durch *Alaun* mit einem Zusatz von *Kohlensaurem* Kali erzeugt der Kreuzdornberensaft einen *gelbgrünen* und der Faulbaumbeerensaft einen *grünlich blauen* Niederschlag.

Durch *schwefelsaures Kupferoxyd* mit einem Zusatz von Ammoniak färbt sich der Kreuzdornbeerensaft *grün*, der Faulbaumbeerensaft aber *blau*.

Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

Mallotus philippinensis. Das in der *Kamala* von Anderson (Jahresb. für 1858 S. 74) aufgestellte, aber von Leube (das. für 1860 S. 72) nicht daraus zu isoliren gelungene

Rottlerin = $C^{22}H^{20}O^{6}$ scheint nach Erfahrungen von Groves (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III,228) doch wirklich zu existiren. Derselbe bekam nämlich von Hanbury eine grosse Menge von einem durch theilweises Verdunsten dick gewordenen Auszuge der Kamala mit Aether, worin sich zahlreiche, federartige und orangefarbige Krystalle und viele weissliche halbkrystallnische Körnchen ausgeschieden hatten, und er folgerte daraus, dass diese Ausscheidung das Rottlerin, welches nach Anderson gelbe seidenartige Krystalle bilden sollte, im noch unreinen Zustande betreffen könnte. Die mechanische Gewinnung gelang dadurch leicht, dass sich die dicke Mutterlauge mit Alkohol verdünnen und dann von der Ausscheidung, ohne dass sich diese löste, durch Papier abfiltriren liess. Diese Abfiltration geschah unter Ausschluss der Luft, indem sich durch deren Einfluss das Rottlerin nach Anderson sehr leicht verändert. Nach Verlauf von etwa 1 Woche war auf dem Filtrum eine steiffe orangefarbige Masse zurückgeblieben, welche Anderson durch Löschpapier von der Mutterlauge befreite und dann mit Alkohol wiederholt siedend behandelte, bis nur noch wenig von einer nur schwach gefärbten Masse ungelöst war, die Groves für ein Wachs erklärt, und von der die heiss filtrirten Alkohol-Auszüge beim Erkalten noch viel mehr absetzten (diese Masse ist behanntlich auch schon von Anderson unter den Bestandtheilen der Kamala aufgeführt, aber nicht gerade für ein Wachs erklärt worden). Die erkalteten und vermischten Alkohol-Auszüge wurden von dem ausgeschiedenen Wachs abfiltrirt, vorsichtig zur Trockne verdunstet, der trockne Rückstand in Aether gelöst und die Lösung in einem hohen, mit Papier überdeckten Becherglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich dann, als die Lösung syrupförmig geworden war, auf dem Boden des Glases eine orangefarbige Schicht abgesetzt hatte, welche unter einem Mikroscop nicht federartige Krystalle, sondern Aggregate von kleinen Nadeln auswies, und welche Groves als das wahre, aber noch unreine Rottlerin betrachtet. Er suchte es nun dadurch noch weiter zu reinigen, dass er die Mutterlauge abgoss, die Schicht mit etwas Aether verdünnte, auf einem Filtrum abtropfen liess, und dann mit Aether abwusch, worin sich aber das Rottlerin so leicht auflöste, dass er von einer völligen Reinigung abstand.

Das möglichst gereinigte und getrocknete Rottlerin zeigte sich an der Luft so veränderlich, dass es sich schon nach einigen Tagen in eine orangefarbige, völlig unkrystallinische und nun weniger lösliche Masse verwandelt hatte, welche mit Lösungsmitteln nicht wieder krystallisirt hergestellt werden konnte.

Aus einer etwa 4 Jahr alten Kamala vermochte Groves kein krystallisirtes Rottlerin zu isoliren, und er ist daher der Ansicht, dass Leube und Andere, denen die Darstellung des krystalisirten Rottlerins bisher nicht hat glücken wollen, eine alte Kamala in Händen gehabt hätten, worin das Rottlerin bereits verändert enthalten war.

War nun der von Groves nachgewiesene Körper wirklich Rottlerin und dieses der wirksame Bestandtheil der Kamala, so folgt daraus, dass wir die Kamala nicht alt werden lassen dürfen, es sey denn dass das Rottlerin bei dem Verlust der Krystallisirbarkeit nicht auch seine Wirksamkeit verliert.

Euphorbia Ipecacuanha. Mit der schon längst als Brechmittel (Jahresb. für 1872 S. 93) bekannten Wurzel dieser Euphorbiacee hat Petzolt (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 255) verschiedene Versuche angestellt, um die Bestandtheile derselben kennen zu lernen, und hat er darin gefunden:

Harz, Fettes Oel, Traubenzucker.
Wachs, Stärke, Unorganische Salze.

Er hatte die Wurzel, welche übrigens nach Barton zu allen Jahreszeiten gleich wirksam seyn soll, Anfangs August selbst bei Camden (Süd-Carolina) eingesammelt. Ein mit angesäuertem Wasser daraus bereiteter Auszug wurde durch Kalium-Quecksilberjodid nicht gefällt, und schliesst er daraus auf die Abwesenheit einer organischen Base. Dagegen erklärt er das Harz für den wirksamen Bestandtheil derselben, und wird dasselbe daraus in ähnlicher Weise, wie Jalapenharz gewonnen, indem man die Wurzel mit Alkohol extrahirt, den filtrirten Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und das im Rückstande ausgeschiedene Harz mit Wasser knetend auswäscht. Das so erhaltene Harz hat dann folgende Eigenschaften:

Es ist weich, gelblich gefärbt, schmeckt anfange wenig, entwickelt aber auf der Zunge und im Gaumen bald darauf einen widrigen und stechenden Geschmack, bewirkt zu 1/2 Grain wässrige Stuhlgänge und zu 1 1/2 bis 2 Grains Erbrechen. Es ist ferner in Alkohol löslich, aber in Aether nur theilweise, und das, was sich in Aether nicht davon auflöst, löst sich in Kalilauge und wird durch verdünnte Salzsäure nicht wieder daraus abgeschieden. In diesem letzteren Verhalten hat es also Aehnlichkeit mit dem Jalapenharz, und verdient es genauer studirt zu werden.

Croton Eluteria. Das von Duval (Jahresb. für 1845 S. 56) aus der *Cascarillrinde* dargestellte und beschriebene *Cascarillin* ist von C. und E. Mylius (Archiv Pharmacie CCIII, 314) wieder erhalten und nun auch einer Elementar-Analyse unterworfen worden. Zunächst fanden sie die Angabe von Tuson, dass das von ihm in dem Ricinussamen entdeckte Ricinin (Jahres. für 1864 S. 102) dem Cascarillin sehr ähnlich sey, nur in so weit zulässig, als es wie dieses bitter schmeckt, aber sonst nicht die geringste Aehn-

lichkeit besitzt. (Das Ricinin ist überdem durch Warner ein noch problematischer Körper (Jahresb. für 1870 S. 210 und 1874 S. 335) geworden, und eher könnte das von Mauch (Jahresb. für 1869 S. 125) in der Rinde von Croton pseudochina nachgewiesene *Copalchin* mit dem Cascarillin identisch seyn).

Die Autoren fanden das Cascarillin in einem nach der Pharmacopoea borussica Ed. VII bereiteten Extract als weisse Kügelchen ausgeschieden, die beim Auflösen des Extracts in Wasser zurückblieben, sehr bitter schmeckten und daher keine Inulin seyn konnten, wofür sie beim ersten Erblicken gehalten wurden.

Die beim Behandeln des Extracts mit Wasser zurückbleibenden Kügelchen liessen sich leicht durch Umkrystallisiren mit Alkohol völlig rein herstellen, und das krystallisirte Object besass dann alle Eigenschaften, welche Duval von dem Cascarillin angibt. Das Cascarillin fanden sie in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und in Chloroform schwer, und in Wasser sehr schwer löslich. 100 Theile Wasser lösen bei +100° nur 127 Theile auf, während 100 Theile Spiritus Vini rectificatissimus 3,33 Theile, mithin etwa 30 Mal so viel wie heisses Wasser, bei + 8° lösen. In den Fällen, wo das Extractum Cascarillae in einer wässrigen Flüssigkeit verordnet würde, halten die Autoren es daher für nothwendig, das Extract in wenig heissem Alkohol zu lösen und diese Lösung der wässrigen Flüssigkeit zuzumischen, weil sich dann das Cascarillin so fein zertheilt ausscheide, dass es leicht in der Mischung schwebend bleibe.

Wie schon Duval angibt, bildet das krystallisirte Cascarillin mikroscopische nadelförmige Prismen, welche bei + 205° schmelzen und mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung geben, aus welcher Wasser grüne Flocken abscheidet, aber mit Salzsäure konnten C. und E. Mylins nur dann eine grüne Lösung erzielen, wenn das Cascarillin nicht völlig rein war. Rauchende Salpetersäure wirkte heftig darauf ein unter Erzeugung eines gelben harzartigen Nitroproducts, auch Brom wirkte heftig darauf ein und bildete damit ein harziges indifferentes Product.

Bei der Analyse wurden Resultate erhalten, welche sehr gut mit der dafür berechneten Formel $C^{24}H^{36}O^{8}$ übereinstimmen. Das Cascarillin ist also ein stickstoffreier neutraler Bitterstoff, und Derivate, wodurch jene Formel hätte controlirt werden können, waren noch nicht daraus zu erzielen.

Diosmeae. Diosmeen.

Barosma. Ueber die wenig mehr gebräuchlichen sogenannten *Buccoblätter* gibt Flückiger (Schweiz, Wochenschrift der Pharmacie pro 1873 S. 435) Folgendes an:

„Der Geruch dieser Blätter scheint mir nicht allein auf dem ätherischen Oele zu beruhen, denn dasselbe erinnert in dieser Beziehung mehr an Pfeffermünze. Ich habe daraus nach längerem Stehen in der Winterkälte einen gut krystallisirenden

Campher erhalten, der bei + 85° schmilzt und bei + 110° zu sublimiren beginnt. Er löst sich in Schwefelkohlenstoff und wird daraus in schönen Nadeln erhalten, die wohl Jedermann für Pfeffermünzstearopten halten würde. Die Elementar-Analysen ergaben 74,08 Proc. Kohlenstoff und 9 bis 10 Procent Wasserstoff, befriedigten mich aber noch nicht, um eine Formel aufzustellen."

„Das von dem Campher der *Barosma betulina* abgeschiedene Oel siedet nicht unter + 200° und entspricht, über Natrium rectificirt, der Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$. Das rohe Oel dreht die Polarisationsebene nach Links."

„Das wässrige Infusum der Blätter enthält etwas Schleim und einen Körper, der vermuthlich zur Klasse des Quercitrins oder Rutins gehört; der Auszug wird nämlich durch Eisenoxydulsalz nicht verändert, durch Eisenchlorid braungrünlich gefärbt und durch essigsaures Kupferoxyd gelb gefällt, welcher Niederschlag sich in Kalilauge auflöst. Fernere Untersuchungen werden lehren, was dieser Körper ist."

Hieran schliesst Flückiger dann noch die Resultate mikroscopischer Studien dieser Blätter worauf ich aber wegen der zur Versinnlichung beigefügten Lithographie hier hinweisen muss.

Cassuvieae. Cassuvieen.

Anacardium occidentale. Zu den bisher bekannten Anwendungen der Früchte dieser Cassuviee und des

Semecarpus Anacardium (Elephantenläuse) namentlich zur Bereitung des *Cardols* als Vesicans (Jahres. für 1847 S. 116) und zu einer wirklich unauslöschlichen *schwarzen Tinte* (Jahresb. für 1859 S. 69) hat Böttger (Buchn. N. Repert. XXII,60) noch eine neue aufgefunden, nämlich zum Schwarzfärben von Kerzen bei Leichenfeierlichkeiten etc., was bisher in anwendungsfähiger Art noch nicht geleistet worden war. Das geschmolzene Kerzenmaterial wird mit den zerquetschten Früchten bis zur schwarzen Färbung digerirt, dann colirt etc. Ob dabei die Früchte der ersteren oder der letzteren Cassuviee verstanden sind, ist nicht bemerkt worden, aber beide dürften den Zweck wohl gleich gut erfüllen.

Rhus coriaria et typhina. Der sogenannte *Sumach* (die gröblich zerstossenen Blätter und jungen Zweigspitzen genannter Cassuviee) ist von Löwe (Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 128) chemisch untersucht worden, namentlich um die Natur der Gerbsäure darin, die sogenannte

Sumachgerbsäure genau zu erforschen, bei welcher Gelegenheit er auch in einigen Sorten von Sumach, namentlich in dem sicilianischen und tyroler, einen geringen Gehalt an *Quercitrin* (Jahresb. für 1864 S. 9) aufgefunden hat.

Was die Sumachgerbsäure anbetrifft, so hat er sie möglichst rein darzustellen gesucht und dann mit derselben factisch nachgewie-

sen, dass sie sowohl chemisch als auch physikalisch vollkommen mit der *Gallusgerbsäure* der asiatischen Galläpfel identisch ist, während er sie noch kurz vorher (S. 18 dieses Berichts) als verschieden davon erklären zu müssen glaubte. Dieses neue Resultat konnte auch wohl vorausgesehen werden, da Löwe in dem *Sumach* gleichwie schon Chevreul *Gallussäure* gefunden hatte, und diese Säure anscheinend nur aus Gallusgerbsäure oder diese umgekehrt nur aus Gallussäure entstehen kann. Ausserdem hatte man auch die Reactionen eines Auszugs vom Sumach mit denen eines Auszugs von Galläpfeln durch Metalllösungen etc. so gut wie völlig übereinstimmend gefunden.

Um die Gerbsäure aus dem Sumach rein zu erhalten, wird derselbe mit 90procentigem Alkohol extrahirt, der filtrirte grüngelbe Auszug durch Destillation von Alkohol befreit, der syrupartige Rückstand mit + 50° warmem Wasser verdünnt, nach 12-stündiger Ruhe von einem harzigen Absatz abfiltrirt, das Filtrat mehrere Male wiederholt mit so viel Essigäther, dass keine feste Ausscheidungen erfolgen, ausgeschüttelt, bis sich derselbe nicht mehr merklich färbt, und von den vermischten Aetherauszügen der Aether abdestillirt. Die Gerbsäure bleibt dabei hellgelb gefärbt und syrupartig zurück; sie wird nun in wenig Wasser gelöst, aus der Lösung die letzten Rückhalte von Essigäther durch Erhitzen ausgetrieben, dann stark mit Wasser verdünnt und so viel Kochsalz darin aufgelöst, dass die letzte Portion davon ungelöst bleibt. Dabei scheidet sich die Gerbsäure in anfangs weissen, später gelblichen sich zusammenballenden Klumpen aus; nach 48-stündiger Ruhe wird die Flüssigkeit davon abgegossen, die Gerbsäure wieder in Wasser gelöst und daraus in gleicher Weise nochmals durch Kochsalz ausgeschieden, um alle Gallussäure davon zu trennen, welche dabei durch Kochsalz nicht mit niedergeschlagen wird, und welche dann also durch Essigäther aus der Flüssigkeit ausgeschüttelt werden kann, meist aber noch mit etwas Gallusgerbsäure, welche durch das Kochsalz unausgeschieden geblieben seyn konnte. Um hierauf die zweimal durch Kochsalz ausgeschiedene Gerbsäure von einem geringen Gehalt am Quercitrin zu befreien, muss sie noch 2 Mal in Wasser aufgelöst, der Lösung durch Schütteln mit Essigäther wieder entzogen und durch Verdunsten des Aethers als Rückstand erhalten werden, Bei dieser Reinigung verhielt sich die gewonnene Gerbsäure völlig eben so wie die Gallusgerbsäure, über welche weiter unten in der Pharmacie im Artikel „Acidum Gallotannicum" nach Löwe's Arbeit ganz speciell referirt werden wird.

Die hierbei aus dem Sumach erhaltene Gerbsäure hat Löwe dann gründlich chemisch studirt und dabei nicht allein ihre elementare Zusammensetzung, sondern auch ihre physikalischen Eigenschaften und Reactionen mit der Gerbsäure aus asiatischen Galläpfeln so übereinstimmend befunden, dass an ihrer völligen Identität mit derselben nicht mehr gezweifelt werden kann und dass eine eigenthümliche Sumachgerbsäure zu existiren aufgehört hat.

Es könnte dabei vielleicht nur noch in Frage kommen, ob alle Sorten von Sumach im Handel dieselbe Gerbsäure enthalten. Werden dieselben aber alle von den beiden an die Spitze gestellten Rhus-Arten gewonnen, so sollte man kaum eine andere Gerbsäure darin vermuthen dürfen. Löwe wandte übrigens zu seinem Versuchen den sicilianischen Sumach an, und gibt nichts über den botanischen Ursprung desselben an. Das

Quercitrin wird aus dem Sumach erhalten, wenn man ihn mit Alkohol auszieht, von dem Auszuge den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung filtrirt, das Filtrat verdunstet, den Rückstand mit heissem Wasser behandelt und darauf mit 90procentigem heissen Alkohol extrahirt, der nun das Quercitrin aufnimmt und dann beim Erkalten und Verdunsten in Krystallen ausscheidet.

Burseraceae. Burseraceen.

Balsamodendron. Während wir durch die 1820 bis 1826 von Ehrenberg in den Küstenländern des rothen Meeres und namentlich auch in der Umgegend von Ghizan an der arabischen Küste ausgeführten Nachforschungen den Ursprung der wahren *Myrrha* in dem Baum, welchen nachher N. v. Esenbeck genauer botanisch untersuchte und

Balsamodendron Myrrha nannte, sicher erfahren zu haben glaubten, machte uns schon Berg (Jahresb. für 1862 S. 85) in der Annahme desselben in so weit durch die Nachweisung wieder zweifelhaft, dass das Herbarium von Ehrenberg zwei Exemplare, ein blühendes und ein nicht blühendes, von dem Baum enthalte, der die Myrrha liefern sollte, dass dieselben aber nicht zu einander gehörten, sondern 2 verschiedene Species der Gattung Balsamodendron seyen, wovon nur das nicht blühende Exemplar von Ehrenberg speciell mittelst einer Etiquette als Ursprung der Myrrha bezeichnet worden wäre. Da er nun dieses letztere als eine neue Balsamodendron-Art erkannte, so gab er diesem den Namen

Balsamodendron Ehrenbergianum und betrachtete sie als den wahren Myrrhenbaum, ohne damit in Abrede zu stellen, dass die Myrrha nicht auch von Esenbeck's Balsamodendron Myrrha gewonnen werden könne.

Aus diesen und mehreren früheren anderseitigen Momenten der Geschichte von der Myrrha sucht nun aber Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact 3 Sec. III, 821) gar nachzuweisen, dass unsere naturhistorischen und pharmacognostischen Kenntnisse von der Myrrha noch weit mangelhafter und unsicherer sind, als wir in der letzteren Zeit vielleicht geglaubt haben. Er zeigt

1. dass die Myrrha genannte Drogue mindestens an 4 Plätzen der Erde gesammelt werde, nämlich

a) bei *Ghizan* (Gison) an der östlichen Küste des rothen Meeres in Arabien;

b) auf der Küste des südlichen Arabiens, östlich von Aden (vergl. Vaughan: Jahresb. für 1852 S. 82);

c) im Lande der Somali südlich und westlich von Gardefui (auf der Ostküste von Afrika), und

d) in der Landschaft zwischen Tajura und Shoa mit Einschluss des südöstlichen Harar. Und

2. dass wenigstens 3 verschiedene Sorten von Myrrha existiren, ohne dieselben schon jetzt zur Erkennung und Unterscheidung genügend kennzeichnen und auf ihren Ursprung sicher zurückführen zu können.

Hanbury will nun zwar nicht behaupten, dass die beiden Ehrenberg'schen Balsamodendron-Arten keine von jenen Myrrhasorten liefern, aber Ehrenberg selbst gibt nicht an, dass die Eingebornen wirklich Myrrha davon gewinnen, und glaubt Hanbury selbst annehmen zu dürfen, dass von Ghizan (Gison) überhaupt keine Myrrha in den europäischen Handel komme.

Diese Ergebnisse seiner kritischen Durchmusterung der Geschichte über die Myrrha hat Hanbury nicht vorgelegt, um Aufklärungen über die Mängel und Lücken in unseren Kenntnissen daran zu knüpfen, weil ihm dazu keine authentische Materialien und Nachrichten zu Gebote standen, sondern um Jeden, der einmal in die genannten noch wenig bekannten Plätze der Erde gelange, an die Hand zu geben, was er dort Wichtiges erforschen und mittheilen könne.

Schliesslich glaubt Hanbury annehmen zu können, dass die Myrrhenbäume von niedrigem Wuchs, unansehnlich, spröde und oft dornig seyen, und dass sie nur wenig Blätter, kleine Blüthen und kleine ovale und trockne Früchte entwickelten.

Boswellia Carteri. In der Section für Botanik und Pflanzenphysiologie bei der 45 Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Leipzig hat F. B. Batka (Buchn. N. Repert. XXII, 175) die Geschichte der früheren Angaben über die Abstammung des *Arabischen Weihrauchs* vorgetragen und sie mit den endlich bestimmten Nachweisungen von Birdwood (Jahresb. für 1870 S. 217) beschlossen, aber auch noch hinzugefügt, dass Frhr. v. Maltzahn von Aden aus ihm die Angaben desselben bestätigt habe. Maccalla ist der Ausfuhrhafen aus Arabien und Guarda für den Weihrauch aus den Gallus- und Soumali-Ländern vorzüglich nach Bombay und über Suez nach London, Triest und Marseille.

Caesalpineae. Caesalpineen.

Copaifera. Der *Copaivabalsam* wird nach Maisch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 223) in einer Fabrik im nordamerikanischen Staate Indiana aus Ricinusöl, Fichtenharz und ätherischem Copaivabalsamöl künstlich bereitet (!), und von New-York ab weiter exportirt.

Caesalpinia Sappan. Mit dem zuletzt von Bolley (Jahresb. für 1865 S. 73) und von Schönbein (das. für 1868 S. 144) untersuchen *Brasilin* hat Kopp (Berichte der deutsch. chemischen Gesells. zu Berlin VI, 447) neue Versuche angestellt. Während aber Bolley dasselbe aus dem Bodensatze eines aus dem Holz der genannten Caesalpinee fabrikmässig bereiteten Extracts in *bernsteingelben* hexagonalen Rhomboedern erhielt, und Schönbein das fabrikmässig in honiggelben Krystallen bereitete Brasilin zu seinen Versuchen anwandte, hat es Kopp selbst aus dem Absatz des käuflichen Brasilien-Holz-Extracts dargestellt und ganz *farblos* bekommen.

Der Absatz besteht ausser mechanischen Unreinigkeiten und harzigen Substanzen grösstentheils aus Brasilin, welches theilweise an Kalk gebunden ist. Man zerreibt ihn daher mit einem 5Proc. Salzsäure enthaltenden Wasser, filtrirt den Rückstand ab, wäscht in gut aus, kocht ihn mit einem 10 bis 15 Proc. Alkohol enthaltenden Wasser und filtrirt noch heiss, worauf das Brasilin aus dem erkaltenden Filtrat in schönen gelblichen Krystallen anschiesst, die durch Umkrystallisiren mit heissem Wasser leicht rein erhalten werden. Man kann den Absatz auch gleich direct mit einem etwas Salzsäure oder Schwefelsäure enthaltenden Wasser auskochen, noch heiss filtriren und das beim Erkalten anschiessende Brasilin durch Umkrystallisiren mit heissem Wasser rein herstellen. Alle Mutterlaugen und Waschwasser, die noch Brasilin enthalten, können, wenn man will, nach Abstumpfung der Säure mit Kreide zur Trockne verdunstet und direct zur Gewinnung von Resorcin durch trockne Destillation verwendet werden.

Das reine Brasilin ist farblos und gibt auch mit ausgekochtem Wasser farblose Lösungen, welche gebeizte Baumwolle nur schlecht färben. An der Luft nehmen die Lösungen aber eine gelbe und dann rothgelbe Farbe an, worauf sie besser färben, aber nur schwierig wieder krystallisirtes Brasilin liefern. Von verdünnter Natronlauge wird das Brasilin mit prachtvoller Carminfarbe aufgelöst, und erhitzt man eine so gefärbte Lösung mit Zinkstaub gelinde, so erfolgt bald Reduction und Entfärbung der Lösung. Die dadurch farblos gewordene Lösung ist ein der empfindlichsten Reagentien auf Sauerstoff, indem der geringste Luftzutritt wieder eine intensiv carminrothe Färbung derselben bewirkt.

In reinem wie in unreinem Zustande wird das Brasilin bei einer trocknen Destillation zersetzt, und indem viel aufgeblähte Kohle im Rückstande bleibt, erhält man ein nur wenig gefärbtes Destillat mit etwas aufschwimmenden theerartigen Producten, und werden diese letzten durch ein nasses Filtrum davon getrennt, so liefert das Filtrat beim Verdunsten auf einem Wasserbade nur wenig gefärbtes

Resorcin = $C^{12}H^{12}O^4$, welches bei + 98—99° schmilzt und dann bei + 266 bis 267° überdestillirt, in Gestalt eines klaren, farblosen und stark lichtbrechenden Liquidums, welches beim Erkalten zu einer ganz weissen und langstrahligen Masse erstarrt,

die reines Resorcin ist. Eine sehr characteristische Reaction dieses Resorcins besteht darin, dass selbst eine sehr geringe Menge davon, wenn man sie in einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure auflöst, eine Flüssigkeit giebt, welche sich nach und nach dunkler, dann grünlichblau, grün und nach 20—30 Minuten prachtvoll blau färbt, und dass diese letzte Färbung beim Erwärmen bis zu + 90—100° in ein eben so schönes Purpurroth übergeht; verdünnt man diese purpurrothe Flüssigkeit mit Wasser, so färbt sie sich gelbroth und beim Uebersättigen mit Natronlauge intensiv carminroth. Dabei zeigt die Flüssigkeit eine ausgezeichnete Fluorescenz: bei reflectirtem Lichte erscheint sie ganz trübe, wie wenn eine reichliche Menge eines braunrothgelben Körpers darin suspendirt wäre.

Während Bolley für das Brasilin die Zusammensetzungsformel $C^{44}H^{40}O^{14}$ (krystallisirt = $C^{44}H^{40}O^{14} + HO$ ermittelt hat, nimmt Kopp, anscheinend ohne selbst Analysen damit gemacht zu haben, die Zusammensetzung = $C^{44}H^{36}O^{14}$ an, und sucht mit derselben den Zusammenhang des Brasilins mit dem Hämatoxylin (Jahresb. für 1865 S. 74) in der Weise zu demonstriren, dass es unter Aufnahme von 2HO nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C^{44}H^{36}O^{14} \\ 2HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{32}H^{28}O^{12} \\ C^{12}H^{12}O^{4} \end{matrix}\right.$$

ganz einfach in Hämatoxylin und in Resorcin zerfalle. — Diese Gleichung sieht zwar einfach und plausibel aus, aber Kopp hat nicht gezeigt, dass sie so einfach verläuft und dass überhaupt das Hämatoxylin dabei erzeugt wird, ganz abgesehen davon, dass er in dem Brasilin 4 H weniger annimmt, als Bolley darin fand.

Papilionaceae. Papilionaceen.

Myroxylum Pereirae. Ein von einem Magdeburger Hause bezogener *Perubalsom* kam Schweikert (Archiv der Pharmacie CCIII, 53) dadurch verdächtig vor, dass er zwar die Schwefelsäureprobe der Pharmacopoea germanica tadellos bestand, aber nur ein specif. Gewicht von 1,12 hatte und sich gegen Petroleumäther anders verhielt, wie Hager (Jahresb. für 1872 S. 216) von echtem Balsam gefunden hat, weshalb er eine weitere Prüfung damit vornahm, insbesondere auf Alkohol und ätherische Oele, da das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure eine Verfälschung mit Copaivabalsam und fetten Oelen ausschloss, und scheint er dabei eine bisher noch nicht dagewesene Künstelei mit *Storax liquidus* gefunden zu haben.

Der Balsam zeigte weder kalt noch erwärmt durchaus keinen fremden Geruch nach irgend einem ätherischen Oel.

Als Schweikert dann 20 Grammen des Balsams zur Prüfung auf Alkohol nach der von Hager in seinem Commentar zur Pharmacopoea germanica I, 349 angegebenen Vorschrift mit einer Lösung von 25 Th. Kochsalz in 115 Th. Wasser der Destillation unterwarf, bis 5 Grammen übergegangen waren, zeigten sich auf

dem übergegangenen Wasser deutliche Tropfen von einem ätherischen Oel (wie solches bei einem echten Balsam nicht stattfinden darf), dessen Geruch zwar kaum von Perubalsam verschieden war, aber doch sehr an Storax liquidus erinnerte. Mit Kalilauge und Kaliumbijodat erzeugte das Desstillat nur einen sehr geringen gelben Niederschlag von Jodoform, so dass der Gehalt an Alkohol nur sehr unbedeutend seyn konnte.

Um nun die durch den erwähnten Geruch angedeutete und bisher nicht bekannte Verfälschung mit Storax liquidus weiter zu verfolgen, löste Schweikert 30 Grammen von diesem Storax in der 4 bis 5fachen Menge warmem Alkohol auf und filtrirte die Lösung, wobei mit derselben deutlich Oeltropfen durchs Filtrum gingen, welche beim Erkalten zu sternförmigen Krystallgruppen erstarrten und von Schweikert als Styracin betrachtet werden, weil dasselbe in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist. Zur völligen Ausscheidung liess er die Lösung bis zum folgenden Tage stehen, filtrirte dann die Krystallgruppen ab, verdampfte von der Lösung allen Alkohol, und der Rückstand war dann eine hellbraune und durchsichtige Masse von der Consistenz des Storax liquidus; dieselbe löste sich in Alkohol nach allen Verhältnissen und gab mit Alkohol bis zur dicken Syrupconsistenz verdünnt ein Liquidum, welches, abgesehen von einer etwas helleren Farbe, im Geruch und durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure von Perubalsam nicht zu unterscheiden war. Sehr verschieden davon zeigte es sich jedoch durch sein specif. Gewicht, welches nur = 1,087 bis 1,09 war, und durch sein Verhalten gegen Petroleumäther, indem es damit eine trübe Lösung gab, aus der sich bald ein balsamartiges Liquidum absetzte, so wie auch der ungelöste Rückstand sofort wieder zusammenfloss und beim Ausgiessen der Petroleumätherlösung fliessend nachfolgte.

War nun das hier beschriebene Storax-Präparat wirklich das Verfälschungsmittel, als welches es sich jedenfalls ausgezeichnet geeignet erweist, so berechnet Schweikert den Gehalt in dem Perubalsam nach dem specif. Gewicht desselben = 1,15 — 1,16, dass der von ihm bezogene Balsam 50 bis 55 Proc. davon enthalten habe.

Im Uebrigen folgert Schweikert daher aus seinen Versuchen, dass die Prüfung des Perubalsams mit concentrirter Schwefelsäure durchaus unzuverlässig sey, dass dagegen die von Hager mit Petroleumäther als die beste angesehen werden müsse und daher in der Pharmacopoea germanica nicht hätte fehlen sollen. — Völlig echter Perubalsam, der gegenwärtig sehr selten vorzukommen scheint, stand Schweikert zu einer weiteren vergleichenden Prüfung nicht zu Gebote, so wie ihm auch die nöthige Zeit fehlte, noch andere Versuche darüber anzustellen.

Die im Jahresberichte für 1871 S. 144 mitgetheilte, einfache Prüfung des Perubalsams durch Vergleichung seines specifischen Gewichts mit dem einer Lösung von 1 Theil Kochsalz in 5 Theilen Wasser will Werner (Wittstein's Vierteljahrsschrift XXII,

295) nicht recht sicher erscheinen, indem es gar nicht schwer fallen dürfte ein Kunstproduct herzustellen, welches die Probe damit aushalte, während ihm die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfung mit concentrirter Schwefelsäure nie in Stich gelassen habe. Wie weit aber diese Prüfung reicht, hat Schweikert im Vorhergehenden nachgewiesen.

Bei der Revision einer Apotheke ferner war der *Perubalsam* aus dem Grunde monirt worden, weil er nicht, wie die Pharmacopoea germanica fordert, 1,15 bis 1,16, sondern nur 1,14 specif. Gewicht auswies, und weil 1000 Theile davon nicht, wie dieselbe Pharmacopoe fordert, 75 sondern nur 44 bis 45 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron zu sättigen vermochten. In Folge der von Seiten des Apothekers dann wider den Lieferanten, die Firma Rump & Lehners in Hannover, erhobenen Remonstrationen hat C. Rump (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 756) eine Reihe von Versuchen mit dem fraglichen Balsam vorgenommen, um sich mit den Resultaten factisch darüber zu verantworten.

Die Farbe, Consistenz und den Geruch dieses Balsams fand Rump vollkommen tadellos, und eben so lieferte er auch in Uebereinstimmung mit genannter Pharmacopoe mit concentrirter Schwefelsäure eine homogene feste Harzmasse.

Bei der Prüfung der Sättigungsfähigkeit des Balsams für kohlensaures Natron erhielt Rump ein von dem des Revisors sehr abweichendes Resultat, indem der Balsam fast doppelt so viel davon sättigte, als bei der Revision gefunden war. Denn als Rump 100 Grammen des Balsams mit der Lösung von 7,5 Grammen krystallisirtem kohlensaurem Natron in 70 Grammen Wasser unter stetem Rühren und Erhitzen über einer Spirituslampe eine ganze Stunde lang behandelt hatte, war alles in ein homogenes Magma verwandelt, aus dem sich erst beim einstündigen ruhigen Stehen eine wässrige Flüssigkeit absonderte, welche nun aber noch sauer reagirte, und bedurfte die ganze Mischung einer nochmaligen Behandlung mit der Lösung von 1 Theil krystallisirtem kohlensaurem Natron in 9 Theilen Wasser, ehe die sich dann langsam aus dem Magma absondernde Flüssigkeit neutral reagirte. Hiernach vermochten also 1000 des fraglichen Balsams nicht 75, sondern sogar 85 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron zu sättigen (und könnte man daher wohl fragen, ob der daraus folgende grössere Gehalt an Zimmetsäure auch ein Monitum begründe? Ref. glaubt „nein", indem diese Säure ein Zersetzungsproduct des primitiven Cinnameins — Jahresb. für 1858 S. 80 — ist, dessen Menge ja schon wegen der Gewinnung des Balsams nicht constant seyn kann.)

Rump folgert nun aus diesen seinen Erfahrungen, dass das Sättigungsvermögen des Perubalsams, wenn man es sicher zur Constatirung eines echten Balsams verwenden wolle, jedenfalls ein derartiges und so lange fortgesetztes Behandeln des Balsam mit der Lösung von kohlensaurem Natron voraussetze, wie vorhin angegeben, und dass es ferner für die Prüfung wenig geeignet sey,

weil bei den gewöhnlichen Revisionen der Apotheken die nöthige Zeit dazu fehle und weil die Prüfung zu viel von dem kostbaren Balsam erforderlich mache, und dass diese Prüfung auch gar nicht bei einem Balsam nöthig sey, der sonst alle anderen Kriterien einer echten Waare ausweise, dass sie aber ganz interessant wäre, wenn man es mit einem in jenen Kriterien ganz abweichenden Balsam zu thun habe, in Folge dessen er die Prüfung nicht aus der Pharmacopoe zu entfernen wünscht.

Dasselbe Urtheil spricht Rump auch über die Forderung der Pharmacopoe aus, dass der Balsam bei einer Destillation mit Wasser keinen flüchtigen und riechenden Körper abgeben dürfe. Er hat nichts Specielles über das Verhalten des fraglichen Balsams dabei angegeben, scheint ihn aber doch in dieser Weise geprüft zu haben, indem er nachher angibt, dass der Balsam in in allen seinen Eigenschaften sich als Muster einer unverfälschten Waare herausgestellt habe.

Zur Prüfung des specifischen Gewichts wandte Rump ein 200 Grammen Wasser von +15° fassendes Glas an: dasselbe nahm von dem Balsam 229 Grammen von +15° auf, wonach also das specifische Gewicht sich zu 1,145 ergiebt. Zur weiteren Constatirung dieses Resultats machte dann auf seinen Wunsch auch Dr. Retschy (Assistent beim Polytechnicum in Hannover) zwei Versuche mit dem Balsam, welche 1,1495 bei +15° und 1,1445 spec. Gewicht bei +16° ergaben; ausserdem prüfte derselbe eine echte Balsamprobe, welche Prof. Kraut (der bekanntlich den Perubalsam früher chemisch studirt hat (Jahresb. 1870 S. 141), bereitwillig dazu hergab, und zeigte dieselbe ein specif. Gewicht von 1,1495 bei 16°. In Folge dieser Resultate und in Betracht der dadurch vorliegenden Facta, dass eine so geringe Differenz in der Temperatur wie +15° und +16° schon einen erheblichen Unterschied in dem spec. Gewicht bedinge, und dieser Unterschied auch von der grösseren oder kleineren Menge, welche man von dem Balsam zur Bestimmung des spec. Gewichts anwende, wesentlich mit abhängig sey, begreift Rump nicht, wie einerseits der oben erwähnte Revisor dasselbe habe so niedrig finden, und andererseits wie die Pharmacopoe ein so hohes specif. Gewicht von 1,15 bis 1,16 habe fordern können, welches ein echter Balsam nicht besitze, und seiner Ansicht nach sollte letztere dasselbe auf 1,14 bis 1,15 herabsetzen, wie man es auch in den Werken von Geiger, Dulk etc. angegeben finde, während Hager in seinem Commentar zur Pharmacopoea germanica die Alternative von 1,14 bis zu 1,16 stellt, und Flückiger in seine Pharmacognosie 1,15 bis 1,16 angibt.

Zum Schluss kritisirt Rump noch die Prüfnng des Perubalsams von Hager (Jahresb. für 1872 S. 216.) mit Petroleumäther, um nachzuweisen, dass sie das Gegentheil von dem ergebe, was Hager daraus folgert. Der Petroleumäther greift den Perubalsam selbst anscheinend wenig an, nimmt aber daraus fälschlich zugesetztes fettes und flüchtiges Oel weg, wie solches bei einem

aus London bezogenen verfälschten Perubalsam der Fall war. Würde also ein Balsam durch Schütteln mit Petroleumäther wesentlich verändert und namentlich verdickt, so erweise er sich dadurch als verfälscht, während Hager das Umgekehrte behauptet. — Als Rump ferner echten Perubalsam mit seiner doppelten Gewichtsmenge Petroleumäther gehörig durchgeschüttelt hatte, zeigte er sich in seiner Farbe und Consistenz (auch im Volum?) wenig verändert, obschon der Aether gegen 30 Procent davon aufgenommen hatte, und zwar aus dem einfachen Grunde, dass anderseits auch der Balsam eine erhebliche Menge von dem Petroleumäther in sich aufgenommen hatte. Wird daher die Lösung in Petroleumäther abgenommen und der rückständige Balsam durch Verdunsten von dem aufgelösten Petroleumäther befreit, so zeigt er nun eine bedeutend dickere Consistenz. Die abgenommene Lösung in dem Petroleumäther enthält einen farblosen Balsam (offenbar des Cinnamein) und etwa 1/4 der Zimmetsäure des ursprünglichen Balsams.

Glycyrrhiza glabra. Ueber die Gewinnung und den Transport der *Süssholzwurzel* von Smyrna macht Stöckel (Buchn. N. Repert. XXII, 375) einige Mittheilungen. Die Pflanze findet sich in allen Theilen von Anatolien reichlich vor, und werden die Wurzeln derselben im Spätherbst und Winter oder auch während der sogenannten Regenzeit ausgegraben, im Frühjahr getrocknet, nach ihrer Länge zu 2 Sorten ausgelesen, dieselben in Bündel zusammengeschnürt, diese an beiden Enden mit Packleinen überbunden, und dann vorherrschend nach England und Deutschland exportirt. Bisher wurde auf diese Waare wenig Werth gelegt und nur dann Bezüge davon gemacht, wenn die Lieferungen aus Sicilien und Spanien nicht ausreichten, wovon die Ursache weniger in der Qualität und im Preise liegt, sondern vielmehr in der schlechten Mundirung, Sortirung und Trockung, so dass durch Nachtrocknen auf der Reise erhebliche Gewichtsdifferenzen entstanden. Erst wenn darin eine hinreichende Sorgfalt gehandhabt werden wird, dürfte das Smyrnaer Süssholz im Handel mehr begehrt werden.

Gleichwie schon v. Gorup-Besanez (Jahresb. für 1861 S. 77) hat jetzt auch Griessmayer (Chemisches Centralblatt 3 F. IV, 630) gefunden, dass das

Glycyrrhizin ein Glucosid ist, indem es sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in einen gährungsfähigen und Kupferoxyd reducirenden *Zucker* und in einen harzigen Körper, welchen er

Glycyrretin nennt, verwandeln lässt. Für diese Spaltung hat er jedoch eben so wenig, wie v. Gorup-Besanez, dessen Arbeit ihm nicht bekannt gewesen zu seyn scheint, einen atomistischen Ausdruck ermittelt. Die Spaltung soll auch schon durch blosses Kochen mit Wasser vor sich gehen, indem die Flüssigkeit dabei die Eigenschaft bekomme, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Mimoseae. Mimoseen.

Acacia Verek. Wie schon früher einmal (Jahresb. für 1868 S. 148), so ist Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 201) ein mit Dextrin in Stücken verfälchtes *Gummi arabicum* vorgekommen. Dieses Gummi hatte im Ansehen gerade nichts Auffälliges, es war ziemlich weiss und gab mit Wasser eine kaum gefärbte Lösung, zeigte sich aber dadurch verdächtig, dass die Lösung desselben auf eine alkalische Kupferlösung schon bei + 80° stark reducirend wirkte, wodurch er zu einer weiteren Prüfung veranlasst wurde, die ihm das Dextrin darin entdecken liessen. Zu dieser Prüfung hat Hager jedoch eine neue einfache Prüfungsweise gefunden (die frühere von ihm und von Roussin ist im Jahresberichte für 1868 S. 148 mitgetheilt worden). Er breitet nämlich die Stücke, etwa 20, neben einander auf dem flachen Boden einer Abdampfschale von Glas mit senkrechten Seitenwänden aus und übergiesst sie mit einer Mischung von officiellem Liquor Ferri sesquichlorati von 1,48 spec. Gewicht und destillirtem Wasser zu gleichen Volumen so, dass sie davon eben überdeckt werden und lässt sie ruhig damit stehen; schon nach 1/2 bis 1 Minute findet man die Stücke von Gummi bereits fest an den Boden angeklebt, während die Stücke von Dextrin dann noch beim Neigen der Schale darin rollen. Nach längerer Zeit, wie 1 Minute, haften aber auch die Dextrinstücke an. Die Eisenchloridlösung darf nicht concentrirter und auch nicht verdünnter seyn, weil im ersten Falle die Stücke davon nicht genügend afficirt werden und auch nicht darin untersinken.

Bei Gelegenheit seiner vergleichenden Untersuchung des Rübengummis und der Arabinsäure (S. 13 dieses Berichts) hat Scheibler 5 Sorten von Gummi (nämlich *Gummi arabicum levantine nat.*, *Gummi arabicum levantine elect.*, *Gummi arabicum Sennary elect.*, *Gummi arabicum Sennary in granis* und *Gummi Senegal*) verwandt und gefunden, dass verschiedene Arten von Gummi existiren, abweichend sowohl in ihrem Rotations-Vermögen, als auch dadurch, dass sie keine homogenen, chemisch gleichartigen Substanzen seyn können, sondern Gemische aus verschiedenen, nur ähnlichen, bald rechts bald links drehenden Körpern seyn müssen, worüber weitere eingehendere Versuche noch Aufschluss geben müssen. — Das

Mezgnite oder *Masquite Gummi* von der Algarobia s. Prosopis glandulosa (Jahresb. für 1868 S. 169) soll nach dem Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 286" in Amerika mit dem Gummi arabicum so übereinstimmend befunden worden seyn, dass man es da nicht allein technisch, sondern auch pharmaceutisch zu Mucilago etc. anwendet.

Der genannte Baum soll eine Höhe von 20—40 Fuss und einen Durchmesser von 18 Zoll erreichen, und das Gummi aus dem Stamme und Zweigen (freiwillig?) ausschwitzen. Am häufig-

sten kommt dieser Baum in der Provinz Bexar (Texas) vor, und im Jahr 1872 soll man daselbst 12000 Pfund von diesem Gummi gewonnen haben.

Acacia Catechu. In der *Catechu* genannten Drogue hat Löwe (Zeitschrift für analytische Chemie XII, 127) einen Gehalt an *Quercetin* (Jahresb. für 1864 S. 9) entdeckt. Man erhält diesen Körper daraus, wenn man eine filtrirte Lösung des Catechu in Wasser mit Aether schüttelt, diesen dann verdunsten lässt, den Rückstand mit heissem Wasser von fremden Stoffen befreit, nun in 90procentigem Alkohol löst, die Lösung filtrirt, mit siedendem Wasser versetzt und erkalten lässt, wobei das Quercetin in hellgelben Nadeln anschiesst.

Die verschiedenen Sorten von Catechu enthalten ungleich viel Quercetin, immer aber nur wenig, und von einigen Sorten müssen schon mehrere Pfunde davon angewandt werden, wenn man eine zur Constatirung nöthige Menge von Quercetin erhalten will.

Das Quercetin zeigt sich schon in einer mit kaltem Wasser bereiteten Lösung des Catechu's, und da es in Wasser unlöslich ist, so muss es durch die Beihülfe der Catechugerbsäure in die Lösung gekommen seyn.

Aus „Reimann's Färber-Zeitung 1873 Nr. 31" wird ferner im „Polyt. Centralblatt N. F. XXII. 1112" mitgetheilt, dass Rave ein

Künstliches Catechu auf die Weise bereite, dass er Mahagoniholz (von der Switenia Mahagoni) und *Polyxanderholz* (von der Jacaranda obtusifolia et ovalifolia) pulverisiren, dann ähnlich der Stärke rösten, nun mit Wasser auskochen und den geklärten Auszug verdunsten lasse. Das Product soll alle Eigenschaften des wahren Catechu's besitzen (Für Färberzwecke dürfte es gut und billig, aber in Apotheken doch wohl ganz unzulässig seyn, und macht Ref. des möglichen Vorkommens wegen darauf aufmerksam.

b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Classis: Aves.

Ordo: Rasores s. Gallinaceae.

Gallus domesticus. Den in den Jahresberichten 1860 S. 81 und für 1870 S. 228 mitgetheilten Verfahrungsweisen zur längeren unveränderten Aufbewahrung der *Hühnereier* hat Gaffard (Journal de Pharmac. d'Anvers XXIX, 29) die folgende neue hinzugefügt:

Man bereitet eine Lösung von Alaun in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser, ertheilt derselben eine Temperatur von + 45° bis 50°, legt die frischen Eier hinein, lässt sie darin 30 bis 40 Minuten lang liegen, nimmt sie nun heraus und lässt die Alaunlösung davon abtropfen, um sie nun wieder in kleineren Mengen nach einander in die zum Sieden erhitzte Alaunlösung 10 bis 15 Secunden lang einzutauchen. Verwahrt man sie dann nach dem Abtropfen der Alaunlösung mit Kleie oder Asche oder Baumwolle oder Sägespänen umgeben, um sie vom Luftwechsel abzuschliessen, so sollen sie sich ein ganzes Jahr lang brauchbar erhalten.

Classis: Pisces.

Ordo: Malacopterygii subbranchii.

Acipenser Huso etc. Von 4 verschiedenen Sorten der *Hausenblase* hat Carrol Meyer (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 258) den Gehalt an in Wasser *löslichen* und darin *unlöslichen* Bestandtheilen untersucht. Die 4 Sorten waren (a) *amerikanische Ringelhausenblase* (Ribbon s. Strips) (b) *amerikanische Blätterhausenblase* (sheet) (c) *Russische Hausenblase* und (d) *preussische Hausenblase*, so wie auch (e) die *Schwimmblase* von *Gadus merlucius* (Hake).

Von diesen Sorten wurden alle Mal 100 Gran in 8 Unzen Wasser aufquellen gelassen, dann mit noch 8 Unzen Wasser versetzt, nun gekocht, bis sich von dem Ungelösten nichts mehr auflöste, heiss filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, gewogen und das Auflösliche aus dem Verlust berechnet; in dieser Weise ergab in Procenten:

	Lösliches.	Unlösliches.		Lösliches.	Unlösliches.		Lösliches.	Unlösliches.
(a)	= 70	30	(c)	88	12	(e)	63,33	6,67
(b)	= 82	18	(d)	80	20			

Da die Güte einer Hausenblase mit dem Gewicht ihres löslichen Theils wächst, so ergibt sich der ungleiche Werth der untersuchten Sorten aus der Uebersicht von selbst.

Meyer hat auch Versuche angestellt, um die bekannte leichte Zersetzung einer Hausenblasenlösung zu verzögern, und gefunden, dass ein Zusatz von $^1/_{15}$ Glycerin solches sehr gut leistet.

Classis: Insecta.

Ordo: Coleoptera.

Mylabris Cichorei. Die sogenannten *chinesischen Canthariden* sind von Maisch (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 726)

sehr ausführlich zoologisch, pharmacognostisch und chemisch abgehandelt worden. Den im Handel vorkommenden Käfer fand er mit *Mylabris phalerata* vermischt. Da dieselben nicht officinell und uns auch schon gut bekannt geworden sind, so will ich daraus nur hervorheben, dass Maisch nach dem Verfahren von Fumouze (Jahresb. für 1867 S. 304) daraus 1,016 Proc. eines blass gelblichen Cantharidins erhalten zu haben angibt, also weit mehr, wie selbst die officinellen Canthariden enthalten, und wie seine Vorgänger (Jahresb. für 1859 S. 74) auch in dem Mylabris Cichorei gefunden haben, und zwar so viel mehr dass, wenn man wegen der gelblichen Farbe auch noch ein wenig abzieht, dieser Käfer der Cantharidin-haltigste und für die medicinisch-pharmaceutische Verwendung empfehlenswertheste seyn würde, wenn er jenen Gehalt constant besitzt (vergl. den folgenden Artikel.)

Lytta vesicatoria. Der bekanntlich brillant aussehende Farbstoff in den Flügeldecken der *Canthariden* ist von Pocklington (Pharmac. Journ. and Transact. 3, Ser. III, 681) untersucht worden, und er glaubt ihn für Chlorophyll ansprechen zu dürfen. Gewöhnlich schreibt man den Flügeldecken eine „grüne" metallisch glänzende Farbe zu, die sie auch haben, aber nur dann, wenn man sie getrocknet in einer gewissen Richtung ansieht, während sie unter anderen Verhältnissen fast jede Farbe darbieten können, z. B. wenn man sie beim Lampenlicht in verschiedener Stellung dagegen oder unter Veränderung ihrer Richtung gegen einander betrachtet, und tritt dieser Farbenwechsel noch weit intensiver hervor, wenn man sie in einer engen Probirröhre mit Alkohol oder Schwefelkohlenstoff übergiesst und dieselbe dann zwischen das Auge und Lampenlicht hält, wo man dann, je nachdem die Röhre in ihrer Lage gebracht und überhaupt verändert wird, eine goldig glänzende kupferrothe, gelbe, grüne, blaue und purpurrothe Farbe daran hervorzurufen vermag. Durch eine weitere Verfolgung dieser optischen Versuche mittelst eines Nicol'schen Prisma, durch Verwendung von Tageslicht und von Magnesiumlicht, so wie durch spectroscopische Studien der Auszüge von den Flügeldecken mit Aether, Alkohol und Wasser gelangte dann Pocklington schliesslich zu der Annahme, dass der Farbstoff in demselben Chlorophyll betreffe. Pocklington hat seine mikrospectroscopischen Studien über die Farbe der Canthariden noch weiter fortgesetzt und die überhaupt erhaltenen Resultate in den „Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 949" noch specieller und verständlicher beschrieben, worauf ich hier hinweisen muss.

Nach dem im Jahresberichte für 1868 S. 304 mitgetheilten Verfahren hat Fumouze (Pharmac. Journ. and Transact. 3. Ser. III, 26) 6 verschiedene Sorten von Canthariden auf den Gehalt an Cantharidin geprüft und gefunden in

1. Französischen Canthariden von 1866 = 0,480 Proc.
2. „ „ „ „ = 0,275 „
3. „ „ „ 1865 = 0,375 „

4. Canthariden von Triest	von 1866	=	0,500	Proc.
5. Deutschen Canthariden	„ 1865	=	0,215	„
6. „ „	„ „	=	0,170	„
7. „ „	„ 1866	=	0,435	„
8. „ „	„ „	=	0,480	„

Im „N. Jahrbuche der Pharmacie XL, 109“ sind diese Procente irrigerweise 10 Mal grösser angegeben worden.

Die neuen Resultate von Nr. 1,4 und 8 stimmen mit denen von Rennard (Jahrb. für 1871 S. 151) für Canthariden anderer Länder sehr gut überein. Der geringere Gehalt der übrigen 5 Sorten dürfte zum Theil wohl in der Erfahrung seinen Grund haben, dass nach Nentwich (Jahresb. für 1871 S. 149) die Canthariden mehr oder weniger noch zu jung waren.

Fumouze ist nun der Ansicht, dass alle Pharmacopoeen bei den Canthariden einen bestimmten Gehalt an Cantharidin feststellen und fordern müssten, nicht aber einen so hohen und schwer innezuhaltenden von 0,5 Procent, wie ihn die Pharmacopoea gallica verlange, sondern von nur 0,4 und selbst 0,3, bei dem sie kräftig genug wären, und dass sie bei Vorschriften von Formen, wie z. B. Tinctura Cantharidum, so viel mehr Canthariden anzuwenden verlangen sollten, als dieselben weniger Cantharidin enthielten. — In den Canthariden, welche Albespeyres zu seinem berühmten Cantharidenpflaster (Jahresb. für 1870 S. 467) verwendet, fand Fumouze 0,4 Procent Cantharidin, wodurch sich die kräftige Wirkung desselben leicht erklärt.

Der Gehalt an Cantharidin in den vorhergehenden chinesischen Canthariden (Mylabris Cichorei) nach Maisch kann doch wohl richtig seyn, indem ihn auch Fumouze grösser als in der Lytta vesicatoria fand, und in dem echten *Maiwurm Meloe majalis* hat er sogar 1,2 Proc. Cantharidin gefunden, so dass dessen frühere Anwendung wohl erklärlich erscheint und wir in der schon seit vielen Jahren allein festgehaltenen Lytta vesicatoria gerade nicht den an Cantharidin reichsten Käfer gewählt haben. Derselbe ist nun aber allgemein gesetzlich zu führen und anzuwenden, so dass es schwer halten dürfte, zu früherem Besseren wieder zurückzukehren.

c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

Creta alba anglica. Die Sorte von *Kreide*, welche in England als Zusatz bei der Fabrikation von Cement sehr geeignet befunden worden, ist von A. Vogel (Buchn, N. Repert. XXII, 391) analysirt worden und hat derselbe darin gefunden:

Kohlensauren Kalk . .	98,500	Proc.
Phosphorsauren Kalk .	0,460	„
In Salzsäure Unlösliches	0,786	„

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthielt fast die Hälfte (48 Proc.) seines Gewichts eines braunen stickstoffhaltigen organischen Körpers. Diese Kreide ist also sehr rein.

Lapis calaminaris. Bekanntlich wird der an mehreren Plätzen der Erde in mehreren Zuständen der Reinheit und Härte als Mineral vorkommende *Galmei* noch immer von einzelnen Aerzten und allgemeiner noch vom Publicum verlangt, und werden diese natürlichen Varietäten im Handel sehr häufig auch durch allerlei Gesteine, Hüttenschlacken und sonstige Kunstproducte substituirt und dieses bunte Allerlei ungleichartig in Apotheken verbreitet und angewandt. Ein solches mannigfaltiges Vorkommen des Galmeis hat nun auch Rosenbladt (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 577) in russischen Apotheken beobachtet, und verlangt er, dass man diese ungeziemliche Gleichgültigkeit abstellen müsse, und zwar dadurch, dass man 20 Theile künstlich bereitetes kohlensaures Zinkoxyd mit 1 Theil künstlichem Eisenoxyd innig vermischen und dieses Gemisch stets anstatt des natürlichen Galmeis anwenden möge, indem man damit eine constante und gleich wirksame Salbe von der dem Chinapulver ähnlichen röthlichen Farbe, wie diese die russische Pharmacopoe fordere, zu erzielen im Stande sey.

Der gute und medicinisch anwendbare natürliche Galmei ist allerdings kohlensaures Zinkoxyd mit einigen Procenten von Eisen oder Mangan oder von beiden zugleich, legt man aber auf den natürlichen Zustand dieser Bestandtheile und namentlich auch auf dessen weit billigeren Preis einigen Werth, so sind wir nicht rathlos wegen eines guten Galmeis, indem ein solcher nalich überreichlich vorkommt, und man erkläre den Droguisten nur entschieden, dass man den Galmei nur dann nehmen würde, wenn er 1) mürbe, locker und leicht zerreiblich wäre, wenn er 2) mit Salzsäure leicht und fast vollständig unter Aufbrausen eine Lösung gäbe, die mit kohlensaurem Ammoniak einen weissen im Ueberschuss völlig löslichen Niederschlag hervorbringe. Der Droguist wird dann bald Rath schaffen, und jene einfachen Proben reichen hin, um alle nutzlosen Dinge davon zu unterscheiden.

Magnesit. Ein bei Bystriz im Iglauer Kreise von Mähren gefundener Magnesit ist von Godeffroy (Zeitschrift des allgemeinen Oesterr. Apothekervereins XI, 177) chemisch untersucht worden. Derselbe ist eine feste derbe Masse von muschligem Bruch und ausgezeichnet schön weisser Farbe. Bei der Analyse fand er darin nach Procenten:

Talkerde	41,15	Thonerde . .	0,51
Kohlensäure . . .	56,57	Eisenoxyd . .	Spur
Kohlensauren Kalk	1,13	Kieselsäure .	0,43

Godeffroy vergleicht mit diesem Resultate die Ergebnisse früherer Analysen von 14 Arten aus anderen Fundarten und findet, dass der neu untersuchte den reineren Sorten angehört.

d. Pharmacognostische Miscellen.

Atractylis s. *Carlina gummifera.* Ueber die merkwürdigen Bestandtheile, namentlich die Atractylsäure oder Carlininsäure, hat Lefranc (Journ. de Pharmac. et de etc. 4 Ser. XVII, 187 bis 193 und 263—267) seine Untersuchung fortgesetzt und die weiter erhaltenen Resultate mitgetheilt. Als noch nicht officinell glaubt Ref. darauf hinweisen zu sollen.

Bertholletia excelsa. Die wohlschmeckenden und zu den Südfrüchten zählenden Samenkerne dieser Lecythidee sind von Corenwinder (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XVIII, 14) analysirt worden, und hat derselbe darin gefunden:

Fettes Oel	65,60	Proc.
Prosteinstoffe	15,31	„
Stickstofffreie Substanzen .	7,39	„
Phosphorsäure	1,35	„
Kalk, Kali, Kieselerde etc.	2,35	„
Wasser	8,00	„

Der grosse Gehalt an fetten Oel übertrifft selbst den in den Erdnüssen von Arachis hypogaea.

Solidago odora. Die Blätter dieser, auf den niederen Hügeln am Schuylkill in Nordamerika häufig wachsenden wohlriechenden Goldruthe sind dort unter dem Namen

Blue Mountain Thea allgemein gebräuchlich und beliebt, und ist davon nach Jackson (Pharm. Journal and Transact. 3. Ser. III, 603) eine Quantität von 1920 Pfund in Chicago eingeführt worden. Der Thee davon soll angenehm aromatisch schmecken.

Comptonia asplenifolia. In den Blättern dieser nordamerikanischen und zu Heilzwecken verwandten Myricee hat R. Γ. Chiles (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 304) bei analytischen Prüfungen

Flüchtiges Oel	Gerbsäure	Harz
Gallussäure	Zucker	Gummi
Extrativstoff	Fett	Albumin
Wachsartige Substanz	Zellstoff	Saponin (?)

gefunden. Die Blätter lieferten 5 Proc. Asche, welche Kali, Kalk, Eisen, Kieselerde, Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure enthielt.

Daucosma laciniata Lindh. scheint die Dolde zu seyn, von welcher seit 1867 die Wurzel unter dem Namen *Oshawurzel* in Nordamerika (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVI, 106) eingeführt worden ist, und zwar aus New-Mexico und Texas.

Haupt (das. 4 Ser. III, 347) hat jetzt eine chemische Untersuchung damit vorgenommen, und er hat darin *flüchtiges Oel* und eine flüchtige Säure gefunden, welche letztere er

Oshaicsäure nennt, nachdem er sie mit der Angelicasäure verglichen und davon verschieden gefunden hatte. Die Säure scheint eine genauere Untersuchung zu verdienen.

Benzoin odoriferum. N. ab Es. (Laurus Benzoin L.) In der *Rinde* dieser nordamerikanischen strauchartigen Laurinee, von der man einen mehrfachen medicinischen Gebrauch macht, hat M. Jones (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 300) bei einigen analytischen Prüfungen

Flüchtiges Oel	Harz
Albumin	Wachs
Chlorophyll	Stärke
Gerbsäure	Zucker

gefunden. Das flüchtige Oel scheint ihm eine Cinnamyl-Verbindung zu seyn, was aber aus den wenigen Angaben darüber noch nicht folgt.

Amygdalus Persica L. (Persica vulgaris *Decand.*). Aus der *Rinde* des Pfirsichbaums hat H. McCrea (American Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 302) bei einer chemischen Untersuchung erhalten

Blausäure	Albumin	Harz
Gerbsäure	Stärke	Fett
Extractivstoff	Gummi	Lignin

und Salze von Kali. Das Lignin (Zellstoff) betrug 50 Procent. Die übrigen Bestandtheile sind weder quantitrtiv bestimmt, noch speciell characterisirt worden.

Peumus Boldus Mol. (P. fragrans Pers., Boldoa fragrans Juss., Ruizia fragrans R. & P., Laurus dioicus Domb.). In den sehr aromatischen und camphorartig riechenden Blättern dieser chilenischen Monimiacee, eines 5 bis 6 Meter hohen und *Boldo* genannten Baums, haben Bourgoin & Verne (Journ. de Ph. et Ch. 4 Ser. XVI, 191) ausser einem flüchtigen Oel eine neue organische Base gefunden und letztere

Boldin genannt. Das flüchtige Oel wurde noch gar nicht und das Boldin, wovon die Blätter nur 1 Proc. enthalten, auch noch nicht befriedigend untersucht, namentlich nicht analysirt.

Karakabeere ist die bitter schmeckende und giftige Beere eines in Neuseeland einheimischen Baumes, *Corynocarpus laevigata*, aus deren Kernen Skey (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 627) den giftigen Bestandtheil isolirt und

Karakin genannt hat. Die zerstampften Kerne werden wiederholt mit kaltem Wasser extrahirt, die vermischten und filtrirten Auszüge mit Essigsäure angesäuert, dabei abgeschiedene Pro-

teinstoffe abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle behandelt, bis diese daraus den Bitterstoff aufgenommen hat und die abfiltrirte Kohle mit Alkohol ausgekocht, aus dem dann nach dem Filtriren beim freiwilligen Verdunsten das reine Karakin anschiesst, welches folgende Eigenschaften besitzt:

Es bildet schöne strahlige perlmutterglänzende Krystallgruppen, schmeckt sehr bitter, reagirt schwach sauer, schmilzt bei +100°, löst sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht aber in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Salzsäure, Essigsäure, Ammoniakliquor und in Kalilauge, dagegen gar nicht in Aether und in Chloroform. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel rosenrother Farbe auf. Es enthält keinen Stickstoff und seine Lösungen werden auch nicht durch Gerbsäure und Kalium-Quecksilberjodid gefällt. Es ist daher keine organische Base, sondern es scheint ein Glucosid zu seyn. Es gibt mit alkoholischer Kupfervitriollösung einen grünen Niederschlag, aus dem sich beim Erhitzen Kupferoxydul abscheidet, wodurch es sich vom *Digitalin* unterscheidet, welches auch wohl den grünen Niederschlag gibt, der aber beim Erhitzen grün bleibt.

Die Pharmacie und Materia medica der Chinesen. Unter dieser Ueberschrift hat Böhnke-Reich (Archiv der Pharmacie CCII, 528—546) eine nach dem Französischen (Debeaux) bearbearbeitete, sehr lesenswerthe Abhandlung herausgegeben (vergl. S. 5 sub 46).

Nahrungsmittel der nordamerikanischen Indianer. Aus Nachrichten von Dodge darüber hat Hirschberg im „Archiv der Pharmacie CCIII, 412—422" eine Uebersicht von denselben mit der Gebrauchsweise mitgetheilt. Als nicht in diesen Jahresbericht gehörend weise ich hier darauf hin.

Arzneipflanzen der Indianer auf den Philippinen. Von diesen hat der Apotheker Gruppe in Manila eine Reihe von 60 der auf der Insel *Luzon* (Manila) wachsenden Gewächsen, welche von den Eingebornen zu Heilzwecken verwandt werden, gesammelt und, bis auf 3 nach, sowohl mit den dortigen Provincialismen als auch mit den botanischen Namen und der Gebrauchsweise bezeichnet auf die Wiener Weltausstellung 1873 gesandt. Hildwein (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 520) führt die 57 bezeichneten Gewächse uns nun in folgender Art alphabetisch geordnet vor:

Alibamban ist die *Bauhinia tomentosa,* deren Wurzel-Abkochung man als Adstringens verwendet.

Alim ist die *Adelia Bernardia*, liefert mit Cocosöl gekocht eine Salbe gegen Rheumatismus.

Anabo ist die *Napaea scabra* und dient zu Fäden gedreht als Sympathiemittel gegen Fieber.

Anonang ist die *Cordia sebestena*, äusserlich als Decoct zu Mundwasser, innerlich als schmerzstillendes Mittel bei Magenleiden.

Acooi ist *Lumanaja fluviatilis*, mit Oel gekocht gegen Bisse von Schlangen und Stiche von Insecten.

Alpai ist die *Euphoria Litschi* zu einem Syrup verarbeitet als Blutreinigendes Mittel.

Almanangtang ist die *Turrea decandra*, ein heftiges Brechmittel.

Balic balic ist die *Galedupa maculata*, zu Räucherungen für die Beförderung der Menstruation.

Balibago ist *Hibiscus tiliaceus*, ein Brechmittel, mit Milch gekocht zu Injectionen bei Ohrenschmerzen.

Bayanti ist die *Portesia rimosa*, von der ein Decoct diuretisch wirkt.

Bangeal ist die *Nauclea lutea*, wird äusserlich zum Reifen von Geschwüren angewendet.

Bohtos ossa ist die *Dombeya decanthera*, ein schweisstreibendes Mittel.

Calachuche ist die *Plumeria alba*, allgemein bei hydropischen Zuständen gebräuchlich.

Catuit ist die *Euphorbia Tiraculli*, äusserlich bei Knochenbrüchen und ulcerösen Wunden.

Culiat ist die *Thoa pendula* . . . . . }
Cabogbog ist die *Cansiera grossularoides* } drastische Purgirmittel.
Camoting ist die *Jatropha Manihot* . . }

Calacalamayan ist die *Cissampelos Pareira*, äusserlich gegen Schlangenbisse, innerlich bei Steinbeschwerden etc.

Calios ist *Calius lactescens*, wird in der Thierheilkunde angewendet.

Casopanil ist die *Volcameria inermis*, in Oel gekocht bei schweren Geburten.

Calaboa ist die *Pontedera vaginalis*, zur Heilung von cancrösen Wunden gebräuchlich.

Dita ist *Echites scholaris* (S. 51 dies. Ber.) als sicheres Fiebermittel gebräuchlich.

Doluaria ist *Acanthus Doloaria*, die Asche davon wird als Seife angewendet.

Duclap ist *Rhamnus agufeifa*, soll das Gedächtniss zerstören.

Dulonot ist *Urtica baccifera*, zur Heilung von cancrösen Wunden.

Galamai amo ist *Polyscias odorata*, wird in Decoctform gegen Scabies angewendet.

Hampas tigbalan ist *Smilax pseudochina*, wird gegen Syphilis angewendet.

Lagdanbibi ist *Menispermum Cocculus*, ein Infusum als Menstruation-, und Abortivmittel.

Macalujay ist *Menispermum rimosum*, innerlich als Fiebermittel, äusserlich gegen Schlangenbiss und andere Wunden.

Manungal ist die *Manungala pendula* als wirksamstes Mittel gegen Cholera, als tonisches Mittel gegen Magenleiden. Aus dem Holz werden Becher gedrechselt, in dieselben Wein gegossen und am folgenden Tage, wo er sehr bitter geworden, als tonisches Mittel getrunken.

Niug niugan ist *Quisqualis indica*, eine Abkochung des Holzes bei Nierenleiden, der Same als Wurmmittel.

Potat ist *Baringtonia stravadum*, ein Betäubungsmittel.

Poas ist die *Ptelea arborea*, zu Waschwasser bei Wunden.

Pajapa ist *Ficus Payapa*, bei Nierenleiden.

Pandacaque ist die *Tabernaemontana lancifolia*, bei Magenleiden, äusserlich bei Wunden.

Palo santo ist *Sandoricum ternatum*, zu Räucherungen bei Epidemien.

Panaloa ist *Fagara pterota*, zur Vertilgung giftiger Schlangen.

Sambong ist die *Conyza balsamifera*, als Infusum gegen den weissen Fluss der Frauen.

Senga ist *Abrus precatorius* gegen Epilepsie.

Sumac ist *Menispermum Coca*, zu Brei zerquetscht als Umschlag bei verdorbenen Magen kleiner Kinder.

Sensao sensanaga ist *Cissampelos Pareira*, gegen Blasenstein, so wie bei Gicht und hydropischen Leiden.

Sampago ist die *Michelia champaca* gegen Dysenterien.

Sing-got ist *Terminalia angustifolia*, zu Salben gegen Hautkrankheiten.

Sipit-ulang ist *Smilax fistulosa* gegen Scropheln.

Sulia-daga ist die *Cicca pentandra*, bei Gebährmutterleiden.

Salab ist die *Molinea arborea*, ein Decoct zum Waschen bei Härmorrhoiden.

Talang ist *Diospyros Kaki*, ein natürliches Causticum.

Tiquis-tiquis ist *Canna indica*, als Diureticum.

Tighiman ist *Cassia occidentalis*, leichtes Abführungsmittel.

Tagardo ist eine unbestimmte *Quisqualis*, als Mittel wider den Bandwurm.

Taquis cohol ist *Hydrocotyle asiatica*, innerlich gegen Husten, äusserlich zu Augenwassern.

Tucusay ist *Mimusops Talosan*, bei Nierenleiden.

Balsamo Maria von *Calophyllum inophyllum*, als Pflaster bei Asthma-Beschwerden.

Molauin ist *Vitex latifolia* und *Lagundi* ist Vitex trifolia: Zu stärkenden Bädern bei Wöchnerinnen.

Marokkanische Heilmittel. Im Laufe des Jahres 1872 hatte Leared (Journ. and Transact. 3 S. III, 621) auf einer Reise im Reiche Marokko gute Gelegenheit, von den dort gebräuchlichen Heilmitteln eine genaue Kenntniss zu nehmen, und theilt er dieselben in so weit, als er sie beobachtete, unter den marokka-

nischen Namen nebst ihrer Bestimmung und Gebrauchsweise mit. Da uns nun über die dortige Pharmacologie noch so gut wie nichts bekannt ist, so will ich sie hier kurz vorführen:

1. *Zater.* Die Blüthen einer Thymus-Art, welche früher auch in grossen Quantitäten nach Holland ausgeführt worden sind.

2. *Aflau.* Die Blüthen etc. einer anderen Thymus-Art, welche mehr pfeffermünzartig riecht.

3. *Taserkina.* Betrifft ebenfalls eine Thymus-Art zu Infusionen bei Diarrhoea.

4. *Elhalhal.* Die Spitzen etc. von einer Micromeria-Art. Ein Stomachicum.

5. *Azeer.* Die Blätter von der Lavandula Stoechas.

6. *S'dia.* Die Spitzen von Lavandula Stoechas. Waren früher auch bei uns gebräuchlich.

7. *M'roy.* Die Spitzen von Marrubium undulatum.

8. *Timza.* Die Spitzen von Mentha silvestris.

9. *Maroui* oder *Marout.* Ist Ballota lanata.

10. *Ruta.* Ist die Ruta angustifolia *Pers.*

11. *Sech.* Die Spitzen von Artemisia Aragonensis.

12. *Shiba* (Alt Mansbart). Ist Artemisia Absinthium.

13. *Babinouse.* Betrifft Matricaria Chamomilla.

14. *Sadear.* Blätterreiche Spitzen von einer unbestimmten Synantheree.

15. *Senaherram.* Die Blätter der Senna medicinalis elongata *Lemaire-Lisancourt.*

16. *Artim* (Spanischer Brombeerstrauch). Ist Spartium junceum.

17. *Rahan.* Die Blätter von Myrtus communis.

18. *Agzas.* Ist Phillyrea angustifolia.

19. *Haydorley.* Die Blüthen von Paronychia argentea.

20. *Eriffi.* Die Blätter von Tamus communis.

21. *Castelhayea* oder *Noar Muley Ali.* Die blühende Erythraea ramosissima.

22. *Kief.* Ist Cannabis sativa als ganze Pflanze. Wird auch zur Bereitung von *Hashish* verwandt.

23. *Marout Zarbe.* Blieb unbekannt.

24. Carwia. Die Früchte von Carum Carvi.

25. *Cumin.* Die Früchte von Cuminum cyminum.

26. *Naffa.* Die Früchte von Foeniculum dulce.

27. *Elgasto.* Die Samen von Ricinus communis.

28. *Habtmilk.* Die Samen von Croton tiglium.

29. *Argan.* Die Samen von Argania Sideroxylon.

30. *Nabu.* Die Früchte von Zizyphus orthocanthus.

31. *Elhedja.* Die Erüchte von Citrullus colocynthis.

32. *Gooza Sehraweea.* Die Paradieskörner von Amomum Meleguetta *Rosc.*

33. *Harmel.* Die Samen von Peganum Harmala.

34. *Sanous.* Unbestimmte Samen.

35. *Zerktouna.* Die Samen von Plantago Psyllium.

36. *Habras*. Die Samen von Delphinium Staphisagria.
37. *Elfelba*. Die Samen von Trigonella Foenum graecum.
38. *Sumac*. Die Rinde von Juglans regia.
39. *Edro*. Eine unbekannte Rinde zum Räuchern und Gerben.
40. *Arksus*. Die Wurzel von Glycyrrhiza glabra.
41. *Adad*. Die Rinde von Daphne Mezereum.
42. *Kedilsham*. Die Wurzel von Alpinia Galanga (sollte sie nicht von Alpinia officinalis stammen?)
43. *Waskiza*. Eine unbestimmte Wurzel.
44. *L'fuely*. Die Wurzel von Raphanus sativus.
45. *B'selt*. Die Zwiebel von Scilla maritima.
46. *Hamber Elhor*. Die Wurzel von Iris germanica.
47. *Oden Elhalce*. Unbestimmte Wurzel.
48. *Towsergent*. Unbestimmte Wurzel.
49. *Taserka*. Unbestimmte, Brechen erregende Wurzel.
50. *Beresimis*. Unbestimmte Wurzel.
51. *Irene*. Scheint die Wurzel von Arum Arisarum zu seyn.
52. *Phorbium*. Das auch bei uns gebräuchliche Euphorbium.
53. *Feshook*. Das auch bei uns gebräuchliche Gummiresina Ammoniacum.
54. *Alkeptum*. Ein Gummiharz, vielleicht von Pistacia atlantica.
55. *Benaman*. Die Kapseln von Papaver dubium.
56. *Tacout*. Galläpfel von Tamarix articulata.
57. *Ellag*. Galläpfel von Pistacia atlantica.
58. *Rassoul*. Ein Gemisch von Stengeln, Blumen etc.
59. *Elma Delichien*. Orangeblüthwasser.
60. *Hamber*. Ist Ambra grisea.

Bemerkungen über diese Substanzen von Hanbury, Bentley und Collins finden sich am angef. O. p. 638.

Medicinalpflanzen von New-Zeeland. Ueber dieselben und ihren Gebrauch hat Jackson (Pharmac. Journal and Transact. 3 Ser. III, 662) aphoristische Mittheilungen gemacht, auf die ich hier nur hinweisen kann.

Turkestanische Heilmittel. Nachdem Dragendorff uns schon im vorigen Jahre (Jahresb. für 1872 S. 232) über 37 turkestanische Volksmittel erklärende Nachrichten geliefert hatte, fand er bald nachher Gelegenheit, auf der polytechnischen Ausstellung in Moskau die turkestanische Abtheilung zu benutzen, welche eine instructive Reihe von 250 turkestanischen Medicamenten darbot, und hat er sie in ähnlicher Weise, wie die früheren, und in Bezug auf dieselben studirt, ihre Bedeutung zu erklären gesucht und die Abhandlung darüber in „Buchner's Repert. XXII, 129 bis 164" veröffentlicht. Wer sich dafür interessirt, muss die interessante Abhandlung in ihrer Ganzheit lesen, womit ich die Grenzen dieses Berichts überschreiten würde.

II. Pharmacie.

a. Allgemeine Angelegenheiten.

Begriff des Worts Trübung in der Pharmacopoea Germanica. Diesen Begriff, den man aber auch wohl bei jeder anderen Pharmacopoe und bei jedem pharmaceutischen Werke in Frage stellen könnte, hat Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 65) einmal zu erörtern und festzustellen gesucht. Die Frage ist offenbar nicht so leicht mit Worten völlig klar zu stellen, und wenn Hager dann in der pharmaceutischen Praxis eine Trübung annehmen zu sollen glaubt, *wenn eine klare Flüssigkeit in einer* 1 *Centimeter dicken Schicht aufhört durchsichtig zu seyn,* so wünscht er dabei doch, dass sich auch andere Sachverständige darüber aussprechen möchten, zumal noch wohl Keiner daran gedacht habe, dem Wort Trübung eine begrenzte Bedeutung zu ertheilen. Einer Trübung bei Reactionen liegt natürlich immer die Erzeugung und Ausscheidung einer unlöslichen Verbindung zu Grunde, welche die absolute Klarheit einer Flüssigkeit aufhebt, und wie man dabei die ungleiche Menge der Ausscheidung von einer *Opalisirung* an bis zum Niederschlag mit schwacher, unbedeutender, leichter und starker *Trübung* ausdrückt, und wie man die Bedeutung dieser Abstufungen der empirischen und vom Lehrherrn ererbten Beurtheilung überlässt, ist eben so bekannt, wie die von Hager davon vorgeführten Folgen, dass nämlich je nach den darüber aufgefassten individuellen Begriffen der eine Visitator eine Trübung für zulässig hält, ein anderer sie aber zu einem Monitum für berechtigt erklärt, wobei aber auch, wie Hager sehr richtig bemerkt, der Durchmesser des angewandten Reactionsgefässes eine sehr wichtige Rolle spielt, indem ein und dieselbe Ausscheidung, welche in einer engen Proberöhre als kaum bemerkbare Opalisirung erscheinen kann, sich als eine um so stärkere Trübung erweist, je weiter die Proberöhre angewandt wird, und fordert Hager daher, dass Pharmacopoeen auch hierüber eine Vorschrift geben sollten, am zweckmässigsten wohl so formulirt, dass alle zu den vorgeschriebenen Reactionen anzuwendenden Probircylinder *constant* nur einen inneren Durchmesser von 1 Centimeter haben sollen.

Hieran reiht Hager nun die Frage, wie die von der Pharmacopoe bei den Prüfungs-Reactionen der Präparate geforderten

und mit „ne turbetur", „ne mutetur", „vix turbetur", „paullum turbetur", „paullum turbida", „turbatio minima", „ne nimis turbetur" ausgedrückten Erfolge zu verstehen seyen? Darüber dürfte wohl Niemand in Zweifel seyn und bleiben, dass bei den beiden ersteu verlangten Erfolgen ein absolutes Klarbleiben der Flüssigkeit verstanden werden müsse, nicht allein sogleich beim Versetzen mit dem Reagens, sondern auch da, wo in Folge starker Verdünnung oder langsamer Wechselwirkung der vorhandenen Körper etc. die Ausscheidung nicht sogleich erfolgt und sichtbar wird. Wegen der Bedeutung der übrigen geforderten Erfolge hat Hager nun seine oben schon erwähnte Ansicht in dem Sprechsaale der Literatur zur Discussion verstellt.

Unerfüllbare Forderungen in der Pharmacopoea Germanica. Die Fabrikanten Merck in Darmstadt, Marquart in Bonn, Gehe & C. in Dresden, Trommsdorff in Erfurt und die Firma „Schering'sche chemische Fabrik auf Actien in Berlin", welche bekanntlich vorzugsweise die chemischen Laboratorien und Apotheken in Deutschland mit chemischen und pharmaceutischen Präparaten versorgen, haben sich (N. Jahrbuch für Pharmacie XL, 236—239) gemeinschaftlich über gewisse Anforderungen, welche die Pharmacopoea germanica an eine Reihe von Präparaten (Acidum aceticum glaciale, Ac. chromicum, A. lacticum, A. nitricum, Chloralum hydratum, Extracta, Extracta sicca cum Dextrino, Ferrum citricum, F. hydrogenio reductum, Glycerinum, Kalium bromatum, Magnesia lactica, M. sulphurica, Morphium muriaticum, Natron pyrophosphoricum ferratum, Stibium sulphuratum aurantiacum, Strychnium ejusdem Salia und Zincum oxydatum) stellt, dahin ausgesprochen, in wie weit denselben Genüge geleistet werden kann, und was wir also bei den genannten und insbesondere von ihnen bezogenen Präparaten zu berücksichtigen haben werden:

Im Allgemeinen erklären die genannten Firmen, dass sie die namhaft gemachten Präparate nach wie vor in der möglichsten Reinheit und Vollkommenheit liefern würden, aber jede Verantwortlichkeit dafür, dass sie den Anforderungen der Pharmacopoe in allen Punkten entsprächen, ablehnen müssten. Was sie nun bei den erwähnten Präparaten speciell als unerfüllbar bezeichnen, werde ich bei ihnen weiter unten einzeln referiren, und hier nur aus den Artikel „Chloralhydrat" vorführen, was sie in ähnlicher Art, wie Hager im Vorhergehenden, über die von der Pharm. germ. nicht allein für dieses, sondern auch für alle übrigen Präparate geforderten Erfolge von Prüfungs-Reactionen im Allgemeinen besprechen und urtheilen. Die Pharmacopoe, sagen sie, gebraucht an verschiedenen Stellen die Ausdrücke: die Lösung darf „nicht zu sehr getrübt", „nur wenig", „möglichst wenig", „nicht" und „gar nicht" getrübt werden; und hieraus schliessen sie, dass nur der letztere Ausdruck ein absolutes Interdict involvire, der Ausdruck „die Lösung darf nicht getrübt werden" schon eine Opa-

lisirung, durch welche die Flüssigkeit noch nicht ganz undurchsichtig wird, gestatte und daher nicht strenge nach den Worten zu nehmen seyn dürfe. Dann bringen sie hier zur Sprache, dass mit den in der Pharmacopoe vorgeschriebenen Prüfungen von verschiedenen Händen oft sehr ungleiche Resultate erzielt worden seyen, und suchen sie die Ursache davon in der Art und Weise, wie die Prüfung ausgeführt werde, was die Pharmacopoe nicht genau feststelle; so untersuche der Eine in einem Reagensglase, der Andere in einem Opodeldocglase, ein Dritter in einem Becherglase, worin ungleiche Massen von den Präparaten der Prüfung unterzogen würden, welche in Folge ihres Durchmessers bald eine schwächere oder stärkere Trübung und selbst einen Niederschlag auffassen lassen müssten. Ihrer Ansicht nach müssten daher die Pharmacopoeen für die Prüfungen nicht allein die Menge von den Präparaten, sondern auch die Form und Weite der Gefässe für die Reactionen (auch wohl die Quantität des zuzusetzenden Reactionsmittel) genau feststellen, und empfehlen sie hier in vielen Fällen die Tritrirmethode.

Destillirtöpfe. Unter diesen Namen fand Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 35) auf dem Lager der Firma Warmbrunn, Quilitz & C. anscheinend sehr zweckmässige Destillationsgefässe für Substanzen, die man nicht gerne in die gewöhnlichen Destillirblasen bringt, oder eine höhere Temperatur verlangen, als diese vertragen können (Holzessig, Bernsteinöl, Oleum animale foetidum, Oleum Cerae, Aqua foetida etc.) angetroffen, sie kurz beschrieben und im Holzschnitt versinnlicht. Ein solcher Topf besteht aus zwei Theilen, dem eigentlichen Topf und dem Helmdeckel oder Tubulatdeckel, welcher letzterer mit zwei Tubulaturen versehen ist. Beide Theile werden durch eine Flansche mit Zwischenlage eines Pappringes und durch drei Schraubenklammern verbunden. Beide Theile sind ferner aus Kupfer getrieben und die Flanschen werden durch starke Eisenreifen gehalten. Die Tubulaturen sind mehrere Centimeter weit und gestatten daher die Einsetzung von Dampfabzugsröhren verschiedenen Calibers. Der Raum-Inhalt des Topfes bis zum Flanschenrande beträgt 4 bis 8 Liter. Diese Destillirtöpfe sind daher auch zu kleinen Destillationen besser verwendbar und sicherer als grössere Retorten und Kolben. Sie lassen sich leicht beschicken und nach vollendeter Destillation bequem wieder reinigen, und sowohl über freiem Feuer, als auch im Wasser- und Sandbade erhitzen.

Filtrirpapier, schwedisches. Mohr (Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 148) findet es auffallend, dass das schwedische Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell noch immer die günstige Meinung geniesse, als sey es mit destillirtem oder einem sonst fast reinem Quellwasser bereitet, während doch schon Fresenius in seiner „Anleitung zur quantitativen Analyse" durch Analyse der Asche davon nachgewiesen habe, dass viele deutsche

Filtrirpapiere weit besser seyen, als das so enorm theure schwedische. Nach Mohr ist das schwedische Papier aus zum Theil gefärbten und durch Chlor gebleichten Lumpen fabricirt und rührt der ansehnliche Gehalt an Thonerde von Alaun her, womit jene Lumpen zum Färben gebeizt worden waren. Die Thonerde ist bekanntlich in vielen zu filtrirenden Flüssigkeiten löslich und man kann selbst mit Essigsäure daraus Kalk auszuziehen, so dass auch zur Reinigung des Papiers nichts geschehen kann. Es besitzt ferner einen so schwachen Zusammenhalt, dass man es selbst mit einer Spritzflasche durchlöchern kann, und nasse Filtra mit ihrem Inhalt kaum aus dem Trichter unzerrissen zu nehmen sind. Es ist also kein Grund vorhanden, diesem Papier noch einen Vorzug einzuräumen.

Aufbewahrung chemischer Präparate. Nach dem Färber König (Leipz. Apothekerzeitung VIII, 13) verfertigt der Töpfermeister Noak in Bockwitz bei Mückenberg eine neue Art von Töpfen zur Aufbewahrung von Chemikalien, welche Beachtung zu verdienen scheinen. Dieselben sind oben mit einer Rinne versehen, die mit Riciusöl ausgefüllt wird und in welche der Deckel so einpasst, dass dadurch die Luft vollständig abgeschlossen wird. Chlorkalk soll sich darin z. B. 2 Jahre lang ganz unverändert erhalten haben.

Prüfung auf Kohlensäure. Calmberg (Wittstein's Vierteljahresschrift XXII, 292) erklärt das Verfahren, wie es so vielfach und selbst von Apotheken-Visitatoren bei der Prüfung der Magnesia usta und des Zincum oxydatum auf Kohlensäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure angewandt werde, für sehr mangelhaft, und findet die Ursache davon in der Oberflächlichkeit, mit welcher in Lehrbüchern davon gehandelt würde. Nach ihm genügt es nicht, jene Präparate mit Wasser anzurühren und dann die Säure zuzusetzen, um dann eine Gasentwickelung zu beobachten, weil diese auch von eingeschlossener Luft herrühren und daher sehr täuschen könne, sondern man soll jene Präparate mit Wasser anrühren und übergiessen, nun die Proberöhre bis zur völligen Austreibung der Luft erhitzen, dann das in der Ruhe sich abklärende Wasser abgiessen und nun erst dem zurückbleibenden Brei die Säure zusetzen.

b. Pharmacie der unorganischen Körper.

I. Electronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Oygenium. Sauerstoff.

Da das *Sauerstoffgas* in neuerer Zeit häufig zu Inhalationen angewandt wird, die Entwickelung etc. desselben aber für Aerzte,

Krankenwärter etc. wegen des leichten Springen der Retorten schwierig und selbst gefährlich werden kann, so hat Limousin in ähnlicher Art, wie früher deutsche Chemiker, einen Apparat construirt, der rasch und sicher arbeitet, und worüber Hildwein (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 318) nach einem auf die Wiener Weltausstellung 1873 eingesandtem Exemplar mit versinnlichendem Holzschnitt das folgende auch ohne denselben Verständliche mittheilt:

Der Apparat besteht aus 2 massiven gusseisernen Halbkugeln, deren ungefähr 2 Centm. breiter Rand, welcher mit seinen geschliffenen Flächen einen hermetischen Verschluss liefert, durch 3 Schraubenklammern befestigt wird. Während die untere Hälfte, in welche das Gemisch von Braunstein und chlorsaurem Kali geschüttet wird, in einem Dreifuss eingepasst ist, steht die obere Halbkugel mit einem eisernen Rohr in Verbindung. An dieses Rohr wird eine Caoutchoucröhre angefügt, welche sich weiter mit dem Glasrohr einer Woulff'schen Waschflasche verbindet, von wo aus das Glas beliebig weiter geleitet werden kann.

Limousin leitet es z. B. in luftdichte Säcke, worin es sich wochenlang unverändert aufbewahren lässt, und zu den Inhalationen benutzt er ein Argile (die bekannte Wasserpfeiffe der Orientalen), welches mit einem der mit Sauerstoffgas gefüllten Säcke in Verbindung gebracht wird.

Die Zusammenstellung dieses Apparats ist äusserst einfach und braucht man vor der Füllung der Halbkugel mit dem Gasbildenden Gemisch bis zur Gasentwickelung nicht mehr als 5 Minuten, und eben so rasch ist der Apparat wieder aus einander genommen und gereinigt, da die Handhabe des Schraubenziehers einen Spatel bildet, mit dem der Rückstand in kürzester Zeit aus dem Gas-Entwickler entfernt werden kann.

Martenson (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 1—8) hat ebenfalls für die in Petersburg etc. häufig in Anwendung kommenden Inhalationen von Sauerstoffgas anscheinend sehr zweckmässige Vorkehrungen zur Entwickelung und Reinigung des Gases, so wie zu den Inhalationen ermittelt, ausführlich beschrieben und durch Holzschnitte die Apparaturen dazu versinnlicht, worauf ich hier nur hinweisen kann, da der Gegenstand mehr Aerzte als Apotheker interessirt und die Abhandlung ohne die Holzschnitte nicht klar aufzufassen ist.

Ozonum. Dass der aus Bariumsuperoxyd durch Schwefelsäure frei werdende Sauerstoff die Abscheidung von Jod aus Jodkalium bewirken kann und folglich *Ozon* enthält, hat bekanntlich schon Houzeau nachgewiesen, aber Kingzett (Chemisches Centralblatt 3 F. III, 625) hat nun gefunden, dass diese Eigenschaft auch das Sauerstoffgas besitzt, welches sich aus Kalibichromat durch Schwefelsäure, sowie auch aus Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd durch Glühen entwickelt. Die Entwickelung aus dem letzteren ist aus dem Grunde merkwürdig, weil das Mangansuperoxyd den Sauerstoff erst in einer so hohen Tempe-

ratur abgibt, in welcher bekanntlich das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zurückkehrt.

Während das Ozon, wie aus dem Folgenden hervor geht und wie auch schon Schönbein etc. angegeben hatten, von Wasser nicht aufgenommen wird, scheint es von Alkohol absorbirt zu werden, wenigstens hat Boillot (Compt. rend. LXXVI, 1132) gefunden, dass wenn man ozonhaltiges Sauerstoffgas in absoluten Alkohol einströmen lasse, sich Essigsäure und Ameisensäure in dem letzteren erzeugen; so wie auch ein fester Körper, der dann beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibe in Gestalt eines weissen, sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslichen Pulvers.

Aqua ozonata. Vom Med.-Rath Bockendahl hat Behrens in Kiel (Wittstein's Vierteljahrsschrift XXII, 230) eine Probe von dem im vorigen Jahresberichte S. 241—248 ausführlich besprochenen *Ozonwasser* aus der Fabrik der Firma Krebs, Kroll & C. zu Berlin in Original-Verpackung zu einer Prüfung erhalten und hat diese dann ergeben, dass es nur eine stark verdünnte Lösung von *unterchloriger Säure* in Wasser war! Es führte schon der Geruch und Geschmack auf dieselbe; salpetersaures Silber erzeugte darin eine schwache Trübung, die sich dann aber beim Erwärmen unter schwacher Gasentwickelung so vermehrte, dass die Flüssigkeit weiss und in zolldicker Schicht undurchsichtig wurde, und die Ausscheidung löste sich leicht in Ammoniakliquor. Das Ozonwasser löste ferner nach dem Vermischen mit reiner Salzsäure Goldblättchen auf, so wie es auch beim Verdunsten in einer völlig blanken Platinschale das Platin matt machte und schliesslich einen geringen bräunlicheu Rückstand hinterliess, der sich in Wasser löste, auf blankem Zink dunkelbraune Flecken machte, und welcher nur eine höchst unbedeutende Menge von Natron, aber weder Kalk noch Talkerde zu erkennen gab, und war daher der bräunliche Rückstand wohl hauptsächlich nur Platinchlorid. Durch Schwefelwasserstoff erfolgte in dem Ozonwasser eine geringe Abscheidung von Schwefel.

Die Menge des Ozonwassers erlaubte keine weitere Untersuchung und glaubt Behrens aber doch schon nach vorstehenden Reactionen folgern zu dürfen, dass es ausser der höchst geringen Menge von Natron nur unterchlorige Säure enthalte, welche Säure seines Wissens noch Niemand darin gesucht und daher auch nicht gefunden habe. Seine Versuche sind auch von Dr. Jacobsen, Assistent im Universitäts-Laboratorium zu Kiel, mit demselben Erfolge wiederholt worden. Uebrigens hält es Behrens auch für möglich, dass die Fabrik von Krebs & Kroll ungleich zusammengesetzte Präparate in den Handel bringen könne, in Folge dessen die Bezeichnung „Ozonwasser“ nicht allein als unrichtig, sondern auch als eine ganz willkürliche erscheine.

Für die Bereitung des *Ozonwassers* empfiehlt Godeffroy (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 117) *völlig reines übermangansaures Kali* und zwar in der Art angewandt, dass man davon 2 Theile im trockenen Zustande in einer tubu-

lirten Retorte mit 3 Theilen einer concentrirten Schwefelsäure durch eine in den Tubus luftdicht eingesetzte Trichterröhre zu kleinen Portionen nach einander übergiesst, weil durch grössere Portionen eine so stürmische Entwickelung von Ozon-haltigem Sauerstoffgas erfolgt, dass von der Masse leicht etwas mit fortgerissen wird. Der Sicherheit wegen hat man daher den Retortenhals mit einer kleinen Flasche mit Wasser verbunden, um dann das dadurch gereinigte Gas zur Absorption des Ozons daraus in reines kaltes Wasser zu führen. Enthält das übermangansaure Kali auch Chlorkalium oder salpetersaures Kali, so würde das Präparat einen Gehalt von Chlor oder salpetriger Säure bekommen, was strenge zu vermeiden ist. Bei einem nicht völlig reinen übermangansauren Kali können auch gefährliche Explosionen entstehen, deren Ursache noch unbekannt ist, aber bei einem völlig reinen Salz treten sie nicht auf.

Wie lange Godeffroy das Gas in das Wasser einführte, ist nicht angeführt worden, aber er gibt an, dass das dargestellte Ozonwasser nur einen schwachen Geruch und nur schwache Reactionen auf Ozon gezeigt habe und dass sich die letzteren darin schon nach einigem Stehen an der Luft ganz verloren hätten, dass er also die von Carius erhaltenen günstigeren Resultate nicht habe erzielen können, und ist er daher der Ansicht, dass Aerzte, wenn ihnen nicht ein vollkommen frisch bereitetes Ozonwasser zu Gebote stände, nur destillirtes Wasser verordnen könnten, so wie er es auch dahin gestellt seyn lässt, ob selbst das frische und nur wenig Ozon enthaltende Wasser überhaupt eine medicinische Bedeutung habe.

Als Godeffroy (am angef. O. S. 314) hierauf von Dr. Mogk mehrere Flaschen des von Krebs, Kroll & C. in Berlin fabricirten concentrirten Ozonwassers zur Verfügung bekam, setzte er seine Versuche darüber fort mit Resultaten, nach welchen das Präparat dieser Firma wirklich nur unterchlorige Säure zu enthalten und dieser Gehalt aus der zur Erzeugung des Ozons gemachten Anwendung eines übermangansauren Kalis, welches überchlorsaures Kali (Kaliumperchlorat) enthielt, entsprungen zu seyn scheint.

Beim Oeffnen der mit Glasstöpseln wohl verschlossenen und verpichten dickwandigen Glasflaschen mit dem Ozonwasser genannter Firma trat Godeffroy allerdings ein kräftiger Geruch nach Ozon entgegen, auch wies das Wasser alle von Carius dafür angegebenen Reactionen, daneben aber auch die von Behrens im Vorstehenden vorgelegten Reactionen für unterchlorige Säure aus. Um nun den wahren Sachverhalt zu ermitteln, suchte er zunächst ein *reines* Ozon-haltiges Sauerstoffgas aus Kalibichromat durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zu erzeugen, und wurde diese Operation in einem so grossen Maassstabe vorgenommen, dass er das Gas zur Absorption des Ozons daraus $3^1/_2$ Stunde lang in reines Wasser einleiten konnte. Das sich entwickelnde Gas wurde zur Reinigung durch Wasser in einer Waschflasche

strömen gelassen und nicht eher, als bis es beim Austritt aus derselben durch Jodkaliumkleisterpapier, Guajactinctur bestrichenes und durch Lacmuspapier einen wirklichen Gehalt an Ozon auswies, in reines Wasser zur Sättigung desselben mit Ozon eingeführt. Nachdem das Gas dann $3^1/_2$ Stunde dadurch gestrichen war, nahm Geoffroy mit dem Wasser Versuche vor, *allein er konnte keine der bekannten Ozon-Reactionen* darin hervorbringen, so dass er es als festgestellt betrachten musste, dass das Wasser kein Ozon aufgenommen hatte. Da ferner Ludwig angegeben hatte, dass Ozonwasser mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag oder Trübung gebe, welche sich im Ammoniakliquor löste und dann durch Salpetersäure wieder erscheine (welches Verhalten denn doch wohl mehr auf Chlor, wie auf Ozon, hinweist), so leitete Godeffroy sein Ozon-haltiges Sauerstoffgas längere Zeit durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, ohne jedoch irgend welche Trübung entstehen zu sehen, und war mithin sein Gas frei von Chlor oder einer anderen das Silber fällenden Verbindung desselben.

Hierauf kehrte Godeffroy wieder zu seiner früher angewandten Entwickelung des Ozon-haltigen Sauerstoffgases aus dem übermangansauren Kali mit Schwefelsäure zurück und leitete das gewaschene und auf einen wirklichen Gehalt an Ozon approbirte Gas $3^1/_2$ Stunden lang in reines und bis zu 0° abgekühltes Wasser, allein auch dann besass dieses Wasser keine der bekannten Reactionen auf Ozon, dagegen aber die von Ludwig angeführte Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd in schwachem Grade. Als er aber dann ein *unreines, überchlorsaures Kali* (Kaliumperchlorat) enthaltendes übermangansaures Kali zur Entwickelung des Gases mit Schwefelsäure anwandte und das Gas $3^1/_2$ Stunde lang in bis zu 0° abgekühltes Wasser einströmen gelassen hatte, zeigte sich dasselbe in allen Reactionen mit dem Krebs-Kroll'schen Ozonwasser allerdings völlig identisch, aber diese Reactionen konnten nach den Resultaten seiner vorhergehenden Versuche nicht von einem Gehalt an Ozon herrühren, sondern möglicherweise vielmehr, wie Behrens behauptet, von unterchloriger Säure, und um darüber Aufschluss zu erhalten, bereitete Godeffroy mit aller Sorgfalt eine vollkommen reine unterchlorige Säure durch wiederholte Destillation von gesättigtem Chlorwasser mit Quecksilberoxyd, und durch angemessene Verdünnung desselben mit reinem Wasser bekam er ein Product, welches nicht allein vollkommen alle die Reactionen gab, welche nach Carius und Ludwig das concentrirte Ozonwasser von Krebs & Kroll besitzen soll, sondern auch die welche Behrens davon anführt und welche er zur weiteren Constatirung der unterchlorigen Säure noch weiter verfolgte. Das Ozonwasser von Krebs & Kroll zeigte nämlich folgende Verhältnisse:

Beim Oeffnen der Flaschen zeigte das *Wasser* darin einen kräftigen Geruch nach Ozon oder vielmehr einen chlorähnlichen Geruch, und reagirte schwach sauer; Jodkalium bewirkte darin

eine intensiv gelbe Färbung, welche durch frischen Kleister in Blau überging; mit Guajactinctur befeuchtetes weisses Filtrirpapier wurde nach dem Versetzen mit etwas Wasser durch das Berliner Ozonwasser intensiv blau; Schwefelwasserstoff bewirkte darin eine milchige Trübung vom ausgeschiedenen Schwefel; salpetersaures Silberoxyd bewirkte anfangs zwar keine, aber langsam beim Stehen und rasch beim Erhitzen eine weisse Trübung, die sich in Ammoniakliquor löste und durch Salpetersäure wieder hervorkam. Chlorbarium erzeugte keine Trübung (welche Reaction in so fern eine Bedeutung hat, als man von Berlin aus behauptet hat, dass die Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd dadurch erklärlich sey, dass man kein reines destillirtes Wasser anwende, indem in diesem Falle das Chlorbarium auch ein wenig Schwefelsäure hätte anzeigen müssen); concentrirte reine Salzsäure rief einen deutlichen Geruch nach Chlor hervor, und das damit versetzte Wasser bleichte nicht allein Indigo und Lackmus, sondern es löste auch Gold auf; nach einem 3tägigen dem Lichte ausgesetzten Stehen war sowohl der Geruch als auch die Reaction auf Jodkaliumkleister verschwunden und das Wasser reagirte nun entschieden sauer; Kalibichromat mit verdünnter Schwefelsäure und Aether bewirkten keine Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd, und reagirte auch Eisenvitriol mit verdünnter Schwefelsäure nicht auf salpetrige Säure.

Wie schon erwähnt zeigte das von Godeffroy mittelst Kalibichromat und Schwefelsäure bereitete Wasser diese Reactionen nicht, wohl aber sowohl das mit chlorsaures Kali enthaltendem übermangansaurem Kali und Schwefelsäure als auch das durch Vermischung der unterchlorigen Säure mit Wasser dargestellte Präparat in völlig gleichem Maasse.

Krebs & Kroll bemerken auf ihren Annoncen, dass ihr Ozonwasser durch Luft und Licht sauer werde, aber Godeffroy begreift nicht, wie Carius und Ludwig ein beim Stehen sauer reagirend werdendes Wasser für reines Ozonwasser haben halten können!

Nach seinen hier vorgelegten Versuchen betrachtet es nun Godeffroy als entschieden festgestellt, dass das Ozonwasser von Krebs & Kroll kein Ozon enthalte, dass demnach dieses Fabrikat durchaus seinen Namen nicht verdiene und so lange als ein Betrug angesehen werden müsse, bis festgestellt seyn werde, dass die unterchlorige Säure die medicinische Wirkung auf den Organismus ausübe, welche man dem Ozon zuschreibe, worauf es dann aber einen anderen richtigen Namen z. B. Hypochlorwasser erhalten und nicht mehr Ozonwasser heissen müsse.

Hiernach sollte man vermuthen können, dass Krebs & Kroll das Ozon-haltige Sauerstoffgas zu ihrem vermeintlichen Ozonwasser aus unreinem übermangansauren Kali mit Schwefelsäure entwickeln und, was eine besondere Bedeutung haben würde, dass das Ozon überhaupt gar nicht von Wasser absorbirt werde, wie solches schon Schönbein, Marignac, Andrews etc. angegeben hatten.

Zu dem letzteren Resultat, nämlich dass Ozon vom Wasser nicht aufgelöst wird, ist auch Rammelsberg (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 603) gekommen, indem er reines Sauerstoff theils elektrolytisch, theils durch Phosphor und theils durch Berührung mit einem Gemisch von Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure ozonisirte und dann in reines Wasser einströmen liess, aber nachher in diesem einen Gehalt an Ozon nicht nachzuweisen vermochte, wiewohl Geruch und Reactionen des eingeleiteten Gases einen starken Gehalt an Ozon erkennen liessen.

Rammelsberg versuchte auch mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure ein Ozon-haltiges Sauerstoffgas zu entwickeln und daraus das Ozon von Wasser absorbiren zu lassen, allein er bekam nachher nur dann in demselben Reactionen auf Chlor oder unterchlorige Säure, wenn das übermangansaure Kali überchlorsaures Kali enthielt (das angewandte Mangansalz zeigte bei genauer Prüfung einen Gehalt von 21,6 Proc. überchlorsaures Kali), so dass es aussieht, dass aus übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure gar kein Ozon erzeugt werden könne.

Als Rammelsberg dann einen Strom von Luft durch eine Lösung von Chlorkalk streichen liess und denselben dann in Wasser führte, theilte er diesem allerdings Reactionen mit, welche Ozonwasser haben soll, aber die Ursache derselhen war hier nur unterchlorige Säure, welche der Luftstrom aus dem Chlorkalk mit weggeführt hatte.

Endlich so hat Rammelsberg mehrere Proben von dem „concentrirten Ozonwasses“ aus der Fabrik von Krebs & Kroll untersucht: sie rochen nur schwach, zeigten nicht sonderlich intensiv die Reactionen, welche Ozonwasser haben soll, und wurden sämmtlich durch salpetersaures Silberoxyd getrübt und zwar von erzeugtem Chlorsilber, welches für 321,9 Grammen Ozonwasser in einer der Flaschen 0,021 Grammen wog und daher einem Chlorgehalt von 0,0016 Procent entspricht.

Vor Veröffentlichung dieser Resultate hatte Rammelsberg dieselben Carius mitgetheilt, der dann in einer Antwort seine Angaben darüber zu rechtfertigen sucht und mit den Worten schliesst: „Dass aber in den mir zugestellten Proben von Ozonwasser reichlich Ozon absorbirt enthalten war, daran habe ich ich bisher nicht zweifeln zu dürfen geglaubt“.

Carius (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 806) sucht sich nun selbst gegen die Resultate von Rammelsberg zu vertheidigen und mit neuen Versuchen nachzuweisen, dass das Ozon doch wirklich von Wasser aufgenommen werde. Das zu den neuen Versuchen angewandte ozonhaltige Sauerstoffgas bereitete er nach dem vortrefflichen Verfahren von Houzeau durch die sogenannte *dunkle Electrisation* des reinen Sauerstoffgases, und er bekam dabei ein 3 Volumprocente Ozongas enthaltendes Sauerstoffgas, welches er dann langsam durch reines Wasser strömen liess, einmal 3 bis 4 und ein anderes Mal

4 bis 5 Stunden lang, und in 100 C. C. des Wassers fand er dann neben Sauerstoff 0,748 bis 1,346 C. C. Ozongas bei 0° und 0m,76 Druck. Bei einem Versuch in einer Temperatur von +16°,5 und 0m,7358 Druck hatte das Wasser selbstverständlich etwas weniger Ozon aufgenommen, nämlich nur 0,611 C. C. auf 0° und 0m,76 Druck berechnet.

Schöne (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 1208) glaubt annehmen zu können, dass in den Fällen, wo man nach dem Durchleiten von ozonhaltigem Sauerstoff kein Ozon in dem Wasser gefunden habe, das Wasser eine geringe Menge von Stickstoff enthalten hätte, der durch das Ozon zu Salpetersäure oxydirt worden sey.

Er stellte nämlich reines ozonhaltiges Sauerstoffgas in der Weise dar, dass er aus einer grossen Menge von reinem mit Schwefelsäure versetzten Wasser zunächst etwa 20 Liter Sauerstoffgas elektrolytisch entwickelte und dasselbe durch das reine Wasser streichen liess, welches sich in dem Apparat zur Sättigung mit Ozon befand, um sowohl daraus als auch aus dem leeren Raume des Apparats alle stickstoffhaltige Luft auszutreiben; dann erhitzte er das Wasser und unterwarf es während des Erkaltens der Elektrolyse. Das nun stickstofffreie, aber Ozon enthaltende Sauerstoffgas wurde dann in reines Wasser zur Absorption des ersteren eingeleitet, und die Endresultate, zu welchen Schöne dabei gelangte, sind folgende:

Das Ozon wird beim Durchleiten durch Wasser theilweise zerstört. — Leitet man ozonisirte Luft (Sauerstoffgas ?) durch Wasser, so vermindert sich die Menge des Ozons in jener um 1/4 und bei längerem Durchleiten noch mehr. — Ozon wird sowohl von kaltem als auch von Wasser der Zimmertemperatur absorbirt. Die Verminderung des Ozons beim Durchleiten durch Wasser muss man der zersetzenden Wirkung des Wassers zuschreiben. — Ozon oxydirt das Wasser nicht zu Wasserstoffsuperoxyd. — Beim Stehen des ozonisirten Sauerstoffs in Berührung mit Wasser findet ein langsamer Uebergang des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff statt, wobei zugleich eine Vermehrung des Volums bemerkt wird.

Hydrogenium. Wasserstoff.

Aqua fontana. Ueber „die chemischen Untersuchungen der Brunnen- und Quellwasser in Beziehung auf die Gesundheitspflege“ ist von Reichardt (Wittstein's Vierteljahresschrift XXII, 1—34) eine ausführliche Arbeit geliefert. Derselbe hat auch noch andere 4 sich hieran schliessende Abhandlungen herausgegeben, nämlich

1. eine Zusammenstellung der Analysen verschiedener Trinkwasser, mit einer Erörterung der Frage: Wie muss ein gutes Trinkwasser beschaffen seyn? (Archiv der Pharmacie CCII, 211).

2. die mikroscopische Prüfung des Brunnenwassers, mit 29 in den Text eingedruckten Gesichtsfeldern (am angef. O. S. 481 bis 500).

3. die Prüfung des Wassers für die Zwecke der Gesundheitspflege (Archiv der Pharmacie CCIII, 481).

Diese 3 Abhandlungen sind zu umfangreich, um hier mitgetheilt werden zu können, zumal sie auch in ihrer Ganzheit gelesen und benutzt werden müssen. — Und

4. hat er (am angef. O. S. 513) die Frage zu erforschen gesucht, ob kupferne Röhren zur Leitung von Trinkwassern angewandt werden können. Bekanutlich gebraucht man dazu Röhren von gebranntem Thon oder, wo sie einem stärkeren Druck ausgesetzt sind, von Eisen. Die letzteren haben den Uebelstand, dass sie dem durchgehenden Wasser so lange einen Gehalt an Eisen ertheilen, bis sie sich im Innern mit einer undurchdringlichen Kruste von Eisenoxyduloxyd bedeckt haben. Diesen Uebelstand hat man wohl durch Verzinnung oder Verzinkung im Innern so wie auch Ausbrennen mit Theer zu beseitigen gesucht, den Zweck aber, da die Bedeckung nicht völlig zu erreichen war, mehr oder weniger verfehlt. Röhren von Blei hat man verworfen, weil sich dasselbe dem Wasser mittheilt, aber auch wieder gut geheissen, weil sich nach einer gewissen Zeit dem Wasser kein Blei mehr mittheilen soll. Reichardt gibt aber den jetzt verfertigten und sehr haltbaren Röhren von Blei mit Zinnfüllung jedenfalls den Vorzug. Nun hat man auch Röhren von Kupfer vorgeschlagen, aber bald erkannt, dass das dadurch gehende oder darin stehende Wasser einen Gehalt an Kupfer bekommt. Diese kupfernen Röhren verwirft Reichardt aber ganz, weil man gefunden hat, dass eine Million Theile des dadurch geleiteten Wassers kurze Zeit nach der Einrichtung 7,2 und etwa 13 Jahre nach dem Gebrauch zwar nur noch 0,8 Theile Kupfer enthielt, das letztere aber Seife doch noch deutlich grün färbte. Der Gehalt an Kupfer hatte also sehr abgenommen, er war aber nach den vielen Jahren doch noch nicht ganz verschwunden.

Tiemann (Berichte der deutsch-chemischen Gesells. zu Berlin VI, 918 und 1034) hat die Methoden zur Analyse der Wasser nach eignen Versuchen kritisch beurtheilt und Mängel darin zu beseitigen gesucht.

Aqua pluvialis. Die Menge von *Regenwasser*, welche auf eine Oberfläche von 1 Hectar in den Jahren 1870, 1871 und 1872 bei Florenz und 1872 auf der Forestelstation Vallombrosa (Vorhöhe des Toskanischen Apennins, 957 Meter Seehöhe) herabgefallen war, so wie der Gehalt an Ammoniak und an Salpetersäure in den für jene Oberfläche in den genannten Jahren gefundenen Wassermengen ist von Bechi (Berichte der deutschen chemischen Gesells. zu Berlin VI, 1203) quantitativ ermittelt worden, und hat er dabei gefunden:

	Florenz			Vallombrosa
	1870	1871	1872	1872
Regenmenge in Cubic-Metern	9284	10789	12909	20278
Ammoniak in Grammen . .	13236	10572	12917	10433
Salpetersäure in Grammen .	15718	9153	13057	11726

Von einem im November 1870 in einem Garten des weniger dichtbewohnten Theils von Florenz aufgefangenen Regenwasser hinterliessen 100 Liter beim Verdunsten 4,123 Grammen eines Rückstandes, der zur Hälfte aus organischen Substanzen und Ammoniaksalzen, und zu 1/4 aus Gyps und Kochsalz bestand. Bechi folgert daraus, dass man das Regenwasser zwar nicht bei genauen Analysen, wohl aber nach dem Filtriren und Aufkochen zur Bereitung von chemischen Präparaten verwenden könne, namentlich wenn man es auffange, nachdem es schon einige Zeit geregnet habe (jedoch nicht von Dächern, welche dem Wasser Gyps etc. mittheilen können).

Hydrogenium superoxydatum. Während man bisher annehmen zu müssen glaubte, dass das *Wasserstoffsuperoxyd* sich leicht zersetze und daher, besonders in nicht angesäuerter Lösung in Wasser, nicht aufbewahrt werden könne, hat Böttger (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 19) gefunden, dass eine absolut säurefreie Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, wie dieselbe medicinische Anwendung findet, selbst in mit Korkstöpseln verschlossenen Flaschen, wochen- ja monatelang ganz unzersetzt bleibt, und sogar anhaltend der Siedhitze ausgesetzt werden kann, ohne ihre Wirksamkeit zu verlieren, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die erhitzte Lösung nach dem Erkalten mit Jodcadnium-haltiger Stärkelösung vermischt und Krystallstückchen von Eisenvitriol hineinlegt, wodurch sie sich noch tief lasurblau färbt, gleichwie die nicht erhitzte Lösung.

Böttger hat daneben auch noch die andere nicht minder kennzeichnende und empfindliche Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd von Dr. Schönn bestätigt gefunden; dieselbe besteht nämlich in einer Lösung von Titansäure, welche damit eine gelbe oder orange Färbung hervorruft. Um diese Titansäure-Lösung darzustellen, löst man geglühte Titansäure in concentrirter Schwefelsäure in der Siedhitze auf und giesst die Lösung in eine grössere Menge von kaltem Wasser; es scheidet sich dabei nun eine Titansäure ab, welche sich beim Erwärmen leicht in verdünnter Schwefelsäure löst und damit dann das verlangte Reagens bildet.

Sulphur. Schwefel.

Acidum sulphuricum. Die bekanntlich bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure öfter entstehenden sogenannten *Bleikammer-Krystalle* sind nach Weber (Jahresb. für 1862 S. 102)

der Formel $\dddot{N}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ entsprechend zusammengesetzt, und hat Streiff (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin V, 285) nachgewiesen, dass sie durch wenig und tropfenweise hinzukommendes Wasser in $2\dot{H}\dddot{S}$ und in $\dddot{N}$ zerfallen, so dass man dadurch diese letztere salpetrige Säure daraus zu beliebiger Verwendung als Gas in einem regelmässigen Strom entwickeln kann. Hager (Commentar zur Pharmacopoea germanica S. 131) hat nun angegeben, dass jene Bleikammer-Krystalle durch Wasser in Schwefelsäure und in Stickoxydgas zerfallen, und glaubt Jehn (Archiv der Pharmacie CCIII, 218) diese Angaben nun als unrichtig bezeichnen und die Verwandlung durch Wasser nach Streiff's Angabe erklären zu müssen.

Unter den von Streiff angegebenen Umständen hat Jehn gewiss Recht, unter den in dem Bleiklammern obschwebenden Verhältnissen dürfte sich jedoch der Sachverhalt noch etwas anders verhalten, indem darin mit den Krystallen ja weit mehr Wasser in Verkehr kommt; dieses mehr Wasser wird allerdings die Schwefelsäure völlig in Hydrat verwandeln, aber auch die davon sich abspaltende salpetrige Säure sogleich in Salpetersäure und Stickoxydgas umsetzen; welches letztere sich dann mit dem Sauerstoff der Luft in den Kammern zu NO^4 und unter Umständen auch wohl theilweise zu NO^3 oxydirt.

Kolb (Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 826) hat eine neue, aufs Sorgfältigste ermittelte Tabelle mitgetheilt, woraus man nach dem specif. Gewicht bei + 15° sogleich erfahren kann, wie viel wasserfreie *Schwefelsäure* und wie viel Monohydrat derselben eine Schwefelsäure enthält. Um dazu eine absolut reine Schwefelsäure anzuwenden, destillirte er die gewöhnliche Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht, um feuerbeständige Körper (Eisen, Blei etc.) daraus zu entfernen, dann verdünnte er sie mit Wasser und leitete schweflige Säure hinein, um Säurestufen von Stickstoff zu zerstören und etwa vorhandenes Arsenik zu arseniger Säure zu reduciren, um diese nun durch Schwefelwasserstoff daraus niederzuschlagen. Durch Verdunsten und Destillationen wurde die Säure aufs Maximum der Concentration gebracht, wo sie bei 0° ein specif. Gewicht von 1,857 und bei der Analyse einen Gehalt von 99,95 Proc. $\dot{H}\dddot{S}$ auswies. Hier wird es genügen, aus den mehreren Tabellen diejenige hervorzuheben, welche die wasserfreie Schwefelsäure = $\dddot{S}$ bei den specif. Gewichten von 1,000 bis 1,842 bei + 15° in Procenten ausweist.

Sp. Gew.	$\dddot{S}$	Sp. Gew.	$\dddot{S}$	Sp. Gew.	$\dddot{S}$
1,000	0,7	1,190	21,1	1,453	45,2
1,007	1,5	1,200	22,1	1,468	46,4
1,014	2,3	1,210	23,2	1,483	47,6
1,022	3,1	1,220	24,2	1,498	48,7
1,029	3,9	1,231	25,3	1,514	49,8
1,037	4,7	1,241	26,3	1,530	51,0

Sp. Gew.	$\dddot{S}$	Sp. Gew.	$\dddot{S}$	Sp. Gew.	$\dddot{S}$
1,045	5,6	1,252	27,3	1,540	52,2
1,052	6,4	1,263	28,3	1,563	53,5
1,060	7,2	1,274	29,4	1,580	54,9
1,067	8,0	1,285	30,5	1,597	56,0
1,075	8,8	1,297	31,7	1,615	57,1
1,083	9,7	1,308	32,8	1,634	58,4
1,091	10,6	1,320	33,9	1,652	59,7
1,100	11,5	1,332	35,1	1,671	61,0
1,108	12,4	1,345	36,2	1,691	62,4
1,116	13,2	1,357	37,2	1,711	63,8
1,125	14,1	1,370	38,3	1,732	65,2
1,134	15,1	1,383	39,5	1,753	66,7
1,142	16,0	1,397	40,7	1,774	68,7
1,152	17,0	1,410	41,8	1,796	70,6
1,162	18,0	1,424	42,9	1,819	73,2
1,171	19,0	1,438	44,1	1,842	81,6
1,180	20,0				

Wir besitzen zwar schon mehrere Tabellen dieser Art, aber diese neue ist wohl die genaueste und vollständigste.

Acidum sulphurosum. Nach Zinno (Chem. Centralblatt 3 F. II, 579) kann die *schweflige Säure* mit Jod eine chemische Verbindung eingehen, die sich wie eine Säure verhält und welche er *Jodschwefelsäure* nennt. Sie ist nach der Formel SJO^2 zusammengesetzt und kann daher als eine Schwefelsäure angesehen werden, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Aequivalent Jod substituirt worden ist. Diese Säure entsteht unter gewissen Umständen durch directe Vereinigung, namentlich bei dem bekannten Entfärben der blauen Jodstärke durch schweflige Säure, wobei also nicht, wie man bisher annahm, Jodwasserstoff und Schwefelsäure erzeugt werden; ferner bei der Einwirkung von einem schwefligsauren Alkali auf freies Jod oder auf blaue Jodstärke, und endlich beim Eintragen von freiem Jod in wässrige schweflige Säure zu kleinen Portionen nach einander und unter Vermeidung der dabei auftretenden Temperatur-Erhöhung. Das Natronsalz dieser neuen Säure kann auch durch Eintragen von Jod in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron erzeugt werden und dabei natürlich unter Abscheidung von Schwefel. Die Beschaffenheit der freien Jodschwefelsäure im *isolirten* Zustande scheint nicht untersucht zu seyn, wenigstens ist nichts darüber mitgetheilt worden, während dagegen ihre Salze mit Natron, Kali und Ammoniak beschrieben werden.

Das *jodschwefelsaure Natron* $= NaO + SJO^2 + 10HO$ krystallisirt in farblosen länglichen Prismen, schmeckt bitterlich, bedarf bei $+15°$ zur Lösung etwa 3,63 Theile Wasser, verwandelt sich beim Erhitzen in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron unter

Abgabe von freiem Jod, verwittert an der Luft und dem Lichte zu schwefelsaurem Natron unter Abgabe von freiem Jod. Salpetersäure scheidet Jod daraus ab. Die Lösung in Wasser reagirt nicht alkalisch und wird gefällt durch: *salpetersaures Quecksilberoxyd* gelblich weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* schmutzig weiss, durch *Bleizucker* weiss, durch *salpetersaures Bleioxyd* dagegen gelb, durch *Quecksilberchlorid* weiss, rosaroth und roth werdend, und durch *Barytwasser* weiss, in Salzsäure fast unlöslich.

Das *jodschwefelsaure Kali* $= KO + SJO^2$ krystallisirt wie schwefelsaures Kali, löst sich erst in 7,14 Theilen Wasser von $+ 15°$, und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften des vorhergehenden Natronsalzes.

Das *jodschwefelsaure Ammoniak* $= NH^4O + SJO^2$ krystallisirt in sechsseitigen Prismen, zersetzt sich leicht an der Luft und ist in Wasser sehr leicht auflöslich.

Chromium. Chrom.

Acidum chromicum. Die gewöhnliche Bereitungsweise der *Chromsäure* in Krystallen nach Warrington, zufolge welcher man 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von Kalibichromat mit 1½ Volum englischer Schwefelsäure versetzen soll, lässt nach Ficinus (Archiv der Pharmacie CCII, 23) häufig in Stich, weil die Schwefelsäure meist nicht concentrirt genug ist, sich daher durch sie nur wenig oder gar keine Chromsäure ausscheidet, und weil ein grösserer Zusatz von der Schwefelsäure auch nur wenig Chromsäure in rothen Flocken nachfällt. Dagegen hat er gefunden, dass die Chromsäure reichlich und in grossen Nadeln auskrystallisirt, wenn man die mit 1½ Volum englischer Schwefelsäure versetzte Lösung von Kalibichromat auf einem Wasserbade weiter verdunsten lässt, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Erkalten auf einem Uhrglase Krystalle liefert, und dann langsam erkalten lässt.

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) erklären, dass sich die Chromsäure mit einem so geringen Gehalt an Schwefelsäure in säulen- oder nadelförmigen Krystallen, wie die Pharmacopoea germanica verlange, nicht darstellen lasse, weil die Säure in dieser Form nur aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure krystallisire und dann nicht so weit von der Schwefelsäure befreit werden könne, als verlangt werde, und wie sie in dem Gehalt an derselben, der angegebenen Reaction nach, mit der officinellen Phosphorsäure gleich zu stellen seyn würde. Soll sie also nur so viel Schwefelsäure enthalten, so müsse sie mit einer weit verdünnteren Schwefelsäure krystallisirt werden, aber dann bildet sie nicht Säulen oder Nadeln, sondern Schuppen.

Nitrogenium. Stickstoff.

Acidum nitricum. Das Verhalten der concentrirten *Salpetersäure* gegen englische und rauchende (wasserfreie Säure enthal-

tende) Schwefelsäure, sowie gegen wasserfreie Phosphorsäure ist von Weber (Journ. für pract. Chemie N. F. VI, 342—358) in der Absicht genauer untersucht worden, eine *wasserfreie Salpetersäure* auf einfachere Weise, wie bisher aus salpetersaurem Silberoxyd durch Chlor oder durch Phosphoroxychlorid (Jahresb. für 1870 S. 250) darzustellen, und ist ihm dieses auch mit der wasserfreien Phosphorsäure geglückt, aber nicht mit jenen concentrirten Schwefelsäuren.

Vermischt man 1 Volum der stärksten reinen Salpetersäure mit 4 Volumen einer rectificirten englischen Schwefelsäure $= \dot{H}\dddot{S}$, und unterwirft man das Gemisch einer vorsichtigen Destillation, so destillirt davon eine so grosse Menge von Salpetersäuremonohydrat $= NO^5 + HO$ mit dem specif. Gewicht von 1,514 ab, dass weder eine erhebliche Zersetzung noch eine völlige Entwässerung der Salpetersäure durch die rectificirte englische Schwefelsäure angenommen werden kann.

Vermischt man dagegen 1 Volum der stärksten Salpetersäure mit 4 Volumen rauchender Schwefelsäure, so erhitzen sie sich bis auf $+50°$; beim stärkeren Erhitzen entwickeln sich daraus lebhaft Sauerstoffgas und nitröse Dämpfe und es destillirt erst in hoher Temperatur eine Flüssigkeit davon ab, welche sich wie schwefelsaure salpetrige Säure $= \dddot{N}\dddot{S}^2 + 4\dot{H}$ (Jahresb. für 1864 S. 128 u. f. 1869 S. 184) verhält, woraus folgt, dass zwar die wasserfreie Schwefelsäure der Salpetersäure das Wasser entzieht, diese wasserfreie Salpetersäure aber unter Abgabe von Sauerstoff zu NO^3 reducirt wird, die nicht weggeht, sondern mit wasserfreier Schwefelsäure die Verbindung $\dddot{N}\dddot{S}$ erzeugt, welche mit der wasserhaltig gewordenen Schwefelsäure die schon früher von Weber nachgewiesene Verbindung $= \dddot{N}\dddot{S} + 3\dddot{S} + HO$ hervorbringt, welche sich bei der höheren Destillationshitze weiter verwandelt. Es kann also auch mit der rauchenden Schwefelsäure keine wasserfreie Salpetersäure erzielt werden.

Dagegen gelingt die Erzielung derselben, wie schon erwähnt, mit wasserfreier Phosphorsäure wie folgt:

Man bringt reines Salpetersäuremonohydrat in ein sehr kaltes Becherglas, und rührt unter steter Abkühlung nach und nach kleine Mengen von wasserfreier Phosphorsäure hinein, weil diese mit Zischen und einer so heftigen Reaction aufgenommen wird, dass sonst ein zu grosser Theil der Salpetersäure mit reichlicher Entwickelung von braunrothen Dämpfen zersetzt werden würde. Das Zusetzen der wasserfreien Säure wird unterbrochen, wenn nach einem neuen Zusatz keine erhebliche Erwärmung mehr eintritt. Die anzuwendende Phosphorsäure darf keine phosphorige Säure enthalten, weil sie auf Salpertersäure reducirend einwirkt. Der Inhalt des Becherglases, ein syrupdickes Liquidum, wird nun in eine trockne tubulirte Retorte gebracht und, nachdem ein ebenfalls trockner enghalsiger Kolben auf dem Retorten-

hals möglichst dicht anschliessend aufgeschoben, aber darauf nicht anlutirt worden ist, und in möglichst gelinder Wärme der Destillation unterworfen, die Vorlage dabei aber nur mit kaltem Wasser und nicht mit Kältemischungen kühl erhalten. Bei etwa der Blutwärme (+ 39°) entweichen aus den Fugen braune Dämpfe, und in dem Retortenhalse zeigen sich ölartige Tropfen, welche in die Vorlage herabfallen, und man setzt die gelinde Destillation so lange fort, als sich diese ölartigen Tropfen noch zeigen, weil hierauf Salpetersäuremonohydrat etc. überzugehen anfangen würde.

Das ölige Destillat trennt sich in 2 Schichten, von denen die obere tief orangerothe abgenommen wird, indem sie die wasserfreie Salpetersäure mit etwas von dem Hydrat derselben und von einer Verbindung der salpetrigen Säure mit wasserfreier Salpetersäure enthält. Diese obere Schicht wird mit Eiswasser abgekühlt, von einer dabei sich abscheidenden helleren Flüssigkeit ab- und in ein cylindrisches dünnwandiges Stöpselglas eingegossen, und dann mit Eis und einer Frostmischung stark abgekühlt. Es erzeugen sich dann bald an der Innenseite des Glases feste Krystallkrusten und darauf gut ausgebildte, durchsichtige, oft 5—6 Millim. lange prismatische, gelblich gefärbte Krystalle, und diese sind nun die wasserfreie Salpetersäure. Die Mutterlauge davon ist tief orangeroth, sehr flüchtig und enthält salpetrige Säure und noch wasserfreie Salpetersäure.

Die Krystallmasse von der wasserfreien Säure ist in niederer Temperatur trocken, hart, sehr spröde, adhärirt wenig an Glaswänden, ist bei + 15 bis 20^{c} gelblich, in der Kältemischung fast farblos. Sie verflüchtigt sich sehr leicht von selbst und ihre Dämpfe verdichten sich in dem oberen leeren Theile des Glases zu schön ausgebildeten, klaren prismatischen Krystallen. Bei + 10° lässt sich die wasserfreie Säure noch mehrere Tage lang unverändert aufbewahren, und dann fängt sie an sich zu zersetzen. Sie schmilzt bei etwa + 30°, ist dann weit dunkler gefärbt wie die feste Säure, erhält sich dann lange flüssig und exhalirt schon braune Dämpfe, bis sie sich allmälig ganz zersetzt hat, was bei wenigen Graden über ihrem Schmelzpunkt weit rascher erfolgt.

Die leicht oxydirbaren Metalle zersetzten die wasserfreie Säure mit grosser Heftigkeit, andere verhalten sich dagegen mehr oder weniger passiv.

Schwefel reagirt auf die wasserfreie Säure mit solcher Heftigkeit, dass man sie nur in kleinen Mengen zusammenführen darf. Das weisse feste Reactionsproduct scheint eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit salpetriger Säure zu seyn.

Phosphor wirkt noch viel heftiger darauf ein, so dass er mit starker Lichtentwickelung verbrennt.

Auf manche organische Körper wirkt die wasserfreie Salpetersäure äusserst heftig ein und selbst, wie z. B. auf Naphtalin explosionsartig, und glaubt W e b e r , dass sich mit ihr vielleicht

höhere Nitroverbindungen aus organischen Substanzen hervorbringen lassen dürften als mit der hydratischen Säure.

Mit Wasser vereinigt sich die wasserfreie Säure zu den bekannten Hydraten unter solcher Erhitzung, dass ein Theil der Säure mit Entwickelung rother Dämpfe zersetzt wird, wenn nicht ein grosses Uebermass von Wasser vorhanden ist.

Bringt man die feste wasserfreie Salpetersäure in reines farbloses Salpetersäuremonohydrat, so löst sie sich unter Erwärmung darin auf, und wenn sich dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr darin auflöst, so enthält die Flüssigkeit ein neues Hydrat von der Salpetersäure, welches der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}{}^2\dot{\bar{H}}$ entspricht und also 2 Atome Salpetersäure auf 1 Atom Wasser enthält. Dieses Hydrat hat Weber daraus krystallisirt dargestellt, inzwischen muss ich wegen des Weiteren auf die Original-Abhandlung verweisen. Weber hat dasselbe *Salpetersäure-Subhydrat* genannt.

Acidum nitricum fumans. Da mehrere Eisenbahn-Directionen erklärt hatten, eine *rauchende Salpetersäure* nicht mehr befördern zu wollen, weil dieselbe ganz besonders der Selbstentzündung resp. Explosion unterworfen sey, so hat es Knud Lund (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 82), wiewohl diese der Salpetersäure beigelegte Eigenschaft ohne Weiteres schon als völlig unbegründet erscheinen musste, doch für nöthig erachtet, jene die Salpetersäure-Industrie sehr schädigende Erklärung experimentell zu prüfen, indem es ja möglich hätte seyn können, dass die zur Verschliessung und Verpackung angewandten Gegenstände (Kitt, Stroh etc.) durch sie so heftig oxydirt würden, um unter gewissen Umständen in Brand zu gerathen. Die darüber angestellten Versuche haben nun factisch erwiesen, dass auch dieses nicht der Fall ist, dass die bei der Versendung damit möglicherweise in Berührung kommenden organischen Gegenstände wohl heftig oxydirt werden, dabei aber nicht in Brand etc. gerathen können (Terpenthinöl z. B. geht damit wohl in Brand über, aber dergleichen Körper kommen doch gewiss nicht bei obigen Verhältnissen damit in Berührung). Lund folgert daher dass, wenn dabei eine Entzündung wirklich vorgekommen sey, diese nur von Aussen in anderer Weise veranlasst worden seyn könne.

Acidum nitricum purum. Von dieser *Salpetersäure* verlangt die Pharmacopoea germanica, dass sie nach einer Verdünnung mit der 5fachen Menge Wassers weder durch salpetersauren Baryt und salpetersaures Silberoxyd getrübt noch durch Schwefelcyankalium geröthet werde. Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) erklären nun, dass von der auf einen Gehalt an Eisen gerichteten Reaction mit Schwefelcyankalium abgestanden werden müsse, weil dadurch, wie Knipp gezeigt habe, auch eine eisenfreie Säure geröthet werde.

Phosphorus. Phosphor.

Arzneiformen von Phosphor zum innern Gebrauch. Wie wohl sich der Phosphor bekanntlich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol, Aether, Mandelöl, Cacaofett, Hammeltalg etc. mehr oder weniger auflöst, und man von solchen Lösungen auch schon mehrseitigen Gebrauch gemacht hat, um sie entweder direct allein oder in anderweitigen Mischungen als Heilmittel zu administriren, so ist es doch nicht unbekannt geblieben, dass das gewählte Lösungsmittel sich dazu gar nicht qualificirte, oder dass sich die Lösungen und Mischungen widerwärtig einnehmen liessen und dass dieselben zum Theil auch sehr unbeständig waren. Gerrard (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 441, hat daher gesucht, ein Lösungsmittel für den Phosphor zu ermitteln, welcher alle die erwähnten Uebelstände nicht in Gefolge hat, und glaubt er dazu in dem Colophonium ein empfehlenswerthes Vehikel gefunden zu haben, indem er eine Vorschrift zu einer Vereinigung des Phosphors mit Colophonium von bestimmten Gehalt gibt, welche er *Colophonium phosphoratum* oder *Resina phosphorata* nennt, und welche dann beliebig verwandt werden kann:

Man füllt ein tarirtes weitmündiges und mit einem Glasstöpsel gut verschliessbares Glas mit Colophonium ganz voll, wägt das angefüllte Glas und bestimmt die Menge des eingebrachten Colophoniums. Nun erhitzt man das Glas so, dass das Colophonium völlig schmilzt und wirft für allemal 96 Theile desselben 4 Theile Phosphor in einem Stück so hinein, dass dasselbe sogleich unter die Oberfläche des schmelzenden Colophoniums geräth, verschliesst das Glas sofort dicht mit seinem Stöpfel und erhitzt es auf einem bereits heiss gemachten Sandbade zu +200° unter öfterem Umschütteln so lange, bis sich der Phosphor gleichförmig aufgelöst hat. Die Temperatur dabei muss mit einem Thermometer regulirt werden und man kann sie wohl auf +210 steigern, aber darüber hinaus würde sich der Phosphor in die rothe unlösliche Modification verwandeln. Je vollständiger das Glas mit schmelzendem Colophonium angefüllt, desto besser, weil sich sonst Phosphor verflüchtigt und in dem leeren Raume verdichtet, oder auch entzündet. Nach völligem Erkalten ist das Präparat schwierig aus dem Glase herauszubringen, ohne dasselbe zu zerstören, und nimmt man es daher halb erhaltet unter heissem Wasser heraus. Man verwahrt es dann natürlich in einem gut schliessenden Glase. Erhitzt man das Präparat aufs Neue, so wird es bei einem gewissen Punkte durch und durch rahmweiss, aber in etwas höherer Temperatur wieder klar.

Zum inneren Gebrauch empfiehlt Gerrard daraus in der Weise hergestellte Pillen, dass man 25 Grains davon fein reibt, mit 75 Theilen weissem Zuckerpulver vermischt, das Gemisch mit 8 bis 10 Tropfen Tinctura Balsami tolutani anstösst und aus der Masse 20 Pillen formirt. Da das Präparat 4 Proc. Phosphor

enthält, so schliesst jede Pille $^{1}/_{20}$ Grain davon ein. Bei der medicinischen Anwendung sollen sich diese Pillen vollständig bewährt haben.

Acidum phosphoricum glaciale. In Betreff dieser Form der *Phosphorsäure* macht Wittstein (dessen Viertelsjahreschrift XII, 123) darauf aufmerksam, dass die Pharmacopoea germanica nun endlich und ungeachtet meiner Widersprüche (Jahresb. für 1852 S. 98) seinen schon vor 20 Jahren gemachten Vorschlag adoptirt habe, indem sie da, wo die glasige Säure zu Pillen verordnet werde, nicht diese in Wasser aufzulösen, sondern die gewöhnliche officinelle Phosphorsäure auf $^{1}/_{5}$ zu verdunsten verlange. — Nun, was eine gesetzlich eingeführte Pharmacopoe fordert, muss in der Receptur gewissenhaft verfolgt werden, ob aber solche einseitige Abänderungen den Anforderungen aller Aerzte und deren Erfahrungen entsprechen, ist eine andere Frage, und wenn ich damals Einwendungen dagegen machte, so geschah solches auf Grund der Thatsachen, dass die ursprünglich angewandte und lange gebrauchte glasige Phosphorsäure der Formel $^{b}PO^{5}+2HO$ entspricht, auch in Wasser gelöst ^{b}Phosphorsäure bleibt, welche Eiweiss coagulirt etc., während die gewöhnliche Phosphorsäure beim Verdunsten nur $^{c}PO^{5}+3HO$ liefert, welche Eiweiss nicht coagulirt etc. Eine solche Abänderung, wenn sie auch in der Praxis weit leichter fällt und die Verfälschung der glasigen Säure mit phosphorsaurem Natron (Jahresb. für 1871 S. 179) etc. besser verhindert, kann Ref. daher auch jetzt noch nicht gut heissen.

Acidum phosphoricum crystallisatum = $\ddot{P}H^{3}$. Dieses krystallisirte Hydrat der ^{c}Phosphorsäure ist bereits schon von Süersen entdeckt und dadurch erhalten worden, dass er die Lösung der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstete und dann ruhig stellte. Es schiessen dann daraus wasserhelle, harte und spröde, gerade, schwach geschobene 4seitige und breitgedrückte 6seitige Säulen an, die mit 4 Flächen zugespitzt sind. Verliert bei +149° noch kein Wasser, aber bei +160° langsam und unter allmäliger Verwandlung in ^{b}Phosphorsäure.

Schering (Buchn. N. Repert. XXII, 310) gibt davon an, dass diese krystallisirte Säure bereits in der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin fabricirt werde, weil man sie in jüngster Zeit häufig als Arzneimittel in ähnlicher Weise, wie bisher die glasige Phosphorsäure, namentlich zu Pillen anwende, knüpft aber sehr richtig sogleich die Bemerkung daran, dass man sie mit dieser durchaus nicht als gleichwerthig ansehen dürfe, indem die krystallisirte Säure die Eiweiss nicht coagulirende ^{c}Phosphorsäure, die glasige dagegen die Eiweiss coagulirende ^{b}Phosphorsäure sey und beide auch noch andere Differenzen in den Eigenschaften hätten. Er verkennt dabei aber nicht die Vortheile, welche ihr Gebrauch in Gefolge habe, weil man sie leicht chemisch rein dar-

stellen könne, in der Receptur leicht zu dispensiren wäre, bequem zu verpacken und zu transportiren sey, und weil man damit wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser sehr einfach die flüssige Phosphorsäure von jeder beliebigen Concentration herstellen könne.

Die krystallisirte Phosphorsäure muss sich leicht und völlig klar in Wasser lösen, die Lösung darf weder durch salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium, noch durch Schwefelwasserstoff eine Trübung geben, eben so darf sie Eiweiss nicht coaguliren, und muss nach exacter Neutralisirung mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein gelben, aber nicht weissen, Niederschlag hervorbringen.

Arsenicum. Arsenik.

Acidum arsenicosum. Behuf Verfassung seines „Commentars zur Pharmacopoea germanica" hat Buchner (dessen N. Repert. XXII, 265) eine Reihe sorgfältiger Versuche über die Löslichkeit der *arsenigen Säure* in ihren beiden Formen (glasigen oder durchsichtigen oder amorphen und porcellanartigen oder undurchsichtigen oder krystallisirten) in Wasser angestellt, weil er darüber verschiedene Angaben fand, unter denen die von Bussy (Jahresb. für 1847 S. 135) bisher wohl als die richtigsten angesehen werden durften. Mit Uebergehung einer speciellen Beschreibung der Ausführung seiner Versuche theile ich die Resultate derselben mit:

1. Bei eintägiger Berührung löst sich 1 Tkeil der *krystallisirten* arsenigen Säure in ungefähr 355 Theilen Wasser, 1 Theil der *amorphen* Säure dagegen schon in nahezu 108 Theilen Wasser.

2. Löst man die beiden Formen in siedenden Wasser auf, lässt die Lösungen 24 Stunden lang bei einer Temperatur von +15° stehen und giesst sie dann von der wieder ausgeschiedenen Säure klar ab, so ist von der *krystallisirten* arsenigen Säure 1 Theil in ungefähr 46 und von der *amorphen* Säure 1 Theil in nahezu 30 Theilen Wasser aufgelöst verblieben.

Unter beiderlei Umständen zeigen also die beiden Formen der arsenigen Säure eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser, in Folge welcher, wie früher schon Bussy nachwies, der arsenigen Säure keine streng eigenthümliche Löslichkeit beigelegt werden kann.

Bekanntlich soll nach Preussischer Gesetzgebung die *arsenige Säure* zu Vergiftungen von Mäusen etc. nur mit *Kienruss* und *Saftgrün* gemengt aus Apotheken abgegeben werden. Diese Mischung hat nun Smit (Archiv der Pharmacie CCII, 319) ganz zweckwidrig befunden, weil die Kohle das Färbende des Saftgrüns ganz einsaugt, und dadurch eine unrichtige Beurtheilung der Mischung veranlassen kann und auch schon veranlasst hat. Bei einer Visitation seiner Apotheke war ihm nämlich dieselbe wegen Mangels an Saftgrün monirt. Er stellte daher zu seiner Ueberzeugung, das Saftgrün darin nicht vergessen zu haben, eine neue Mischung dar, und als er sie am folgenden Tage mit Wasser anrieb und die Masse auf ein Filtrum brachte, bekam er ein ungefärbtes Filtrat,

dagegen ohne den Kienruss eine grüne Flüssigkeit. Er hält es daher für zweckmässiger, irgend eine Anilinfarbe als Farbmittel dazu anzuwenden.

In analoger Weise, wie bei der schwefligen Säure (S. 201), hat ferner Zinno (Buchn. N. Repert. XXII, 385) eine Verbindung der arsenigen Säure mit Jod hervorgebracht, welche sich völlig wie eine Säure verhält und welche er daher

Jodarsensäure nennt. Dieselbe ist aber nach der Formel AsJ^2O^3 zusammengesetzt und kann daher als eine Arseniksäure angesehen werden, worin 2 Atome Sauerstoff durch 2 Aequivalente Jod ersetzt worden sind. Diese neue Säure erzeugt sich direct und am besten, wenn man eine siedende Lösung der arsenigen Säure allmälig mit Jod versetzt, bis sich dasselbe nicht mehr auflöst und die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe dadurch behält. Beim Erkalten schiesst dann die neue Säure daraus an, welche folgende Eigenschaften besitzt:

Sie bildet ein weisses, aus kleinen glänzenden Prismen bestehendes Pulver, welches bei mittlerer Temperatur 30,9 Theile Wasser und 19,4 Theile eines 85procentigen Alkohols zur Lösung bedarf. In Aether und Benzin ist sie fast unlöslich. Durch den Einfluss der Luft und des Lichts, besonders directen Sonnenlichts, wird sie unter allmäliger Gelbfärbung zersetzt. Beim Erhitzen spaltet sie sich theilweise in Jod und in arsenige Säure, und durch Kochen ihrer Lösung in Wasser verwandelt sie sich theilweise in Jodwasserstoffsäure und in Arseniksäure. Eine Lösung der Säure in Wasser zeigt die Reactionen eines löslichen Jodürs: *Chlorwasser* macht das Jod frei unter Bildung von Arseniksäure; *Concentrirte Schwefelsäure* und *Salzsäure* bewirken eine sofortige Zersetzung und Entwickelung von Jod, besonders beim Erwärmen; *Salpetersäure* wirkt ähnlich wie Chlorwasser; *Schwefelwasserstoff* schlägt gelbes Schwefelarsenik daraus nieder unter Erzeugung von Jodwasserstoff. *Alkalien* lösen die neue Säure auf, besonders beim Erwärmen, und beim Concentriren der Lösung fallen die erzeugten jodarsensauren Salze zu Boden. Die Lösung der Säure in Wasser wird ferner gefällt: durch *schwefelsaures Kupferoxyd* schmutzig weiss, durch *schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* grasgrün, durch *salpetersaures Silberoxyd* bleibend gelb, durch *Quecksilberchlorid* roth, durch *Bleizucker* gelb, und durch *Goldchlorid* rosenfarbig, im Ueberschuss löslich.

Setzt man zu einer heissen unvollständigen Lösung der Jodarsensäure eine Lösung von Jodkalium, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil dieser Säure in äusserst feinen und silberartig glänzenden Schuppen ab, die sich nur durch die Form von der beschriebenen Säure unterscheiden, und aus der dann weiter verdunsteten Mutterlauge erhält man jodarsensaures Jodkalium als ein krystallinisches Pulver, zusammengesetzt nach der Formel $KJ + AsJ^2O^3$.

Jodarsensaures ***Ammoniak*** wird erhalten, wenn man kohlensaures Ammoniak mit der Jodarsensäure sättigt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, und zwar in Gestalt von sehr kleinen farblosen Prismen.

Sulfidum arsenicosum = AsS^3. Durch eine Reihe von Versuchen hat Wand (Aus „The american Chemist. July" 1873 p. 10 in das „Archiv der Pharmacie CCIII, 296) die schon früher von Decourdemanche und Hünefeld gemachten und für die quantitative Bestimmung des Arseniks sehr wichtigen Angaben, dass sich das dreifach Schwefelarsenik mit Wasser in arsenige Säure und Schwefelwasserstoff umsetzt und dass diese Umsetzung durch Säuren befördert wird, völlig richtig befunden, aber auch die Umstände und den Belang der Umsetzung genauer ermittelt. Eben so hatte auch Gmelin schon gefunden, dass das Schwefelarsenik beim destillirenden Behandeln mit starker Salzsäure sowohl Arsenikchlorür als auch Schwefelwasserstoffgas erzeugt, dass diese Producte sich aber in der Vorlage wieder in Schwefelarsenik und Salzsäure zurückverwandeln.

Wand hat nun gefunden, 1) dass sich das Schwefelarsenik mit dem Wasser unter +35° nicht und bei +35° nur erst spurweise, von da an jedoch um so reichlicher umsetzt, je höher die Temperatur steigt, dass dabei aber auch eine Grenze der Umsetzung stattfindet; 2) dass vorhandene Kohlensäure (nicht andere starke Säuren) die Umsetzung verzögern; 3) dass die Menge des sich zersetzenden Schwefelarseniks sowohl von dem Verhältniss desselben zum Wasser und von der zum Austreiben des erzeugten Schwefelwasserstoffs eingehaltenen Temperatur, als auch von der Dauer der Einwirkung des Wassers bei den verschiedenen Temperaturgraden abhängig ist. Als Wand dann zu speciellen Bestimmungen 1 Theil Schwefelarsenik mit 1500 Theilen Wasser verschiedenen Temperaturen ungleich lange Zeit aussetzte, erhielt er die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate, worin die Zahlenreihe (a) die angewandten *Temperaturen*, (b) die zum Austreiben des erzeugten Schwefelwasserstoffs erforderliche *Stunden-Anzahl* und (c) die ***Procente*** des zersetzten Schwefelarseniks ausdrückt

(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
+20°	5½		+65°	3¾	8,47 / 8,85
+25°	5	0			
+30°	4¾		+75°	3½	11,98 / 11,83
+35°	4½	Spur			
+40°	4½	0,32 / 0,25	+87°	3¼	17,49 / 17,09
+45°	4	2,09 / 2,46	+94°	3	21,66 / 21,36
+58°	3¾	5,42 / 6,01	+100°	2½	23,49 / 24,67

Jeder Versuch ist also 2 Mal wiederholt worden, und wurden dabei ziemlich gleiche und nur wenig abweichende Resultate erhalten. (Vergl. auch Jahresb. für 1849 S. 68).

Verhalten des Arseniks gegen Schwefel. Durch eine Reihe von Versuchen hat Gelis (Journal für prakt. Chemie N. F. VIII, 89—114) anscheinend sicher nachgewiesen, dass bei dem Zusammenschmelzen von metallischem Arsenik mit Schwefel, wodurch man nach früheren Versuchen viele Verbindungen beider Körper hervorzubringen im Stande zu seyn glaubte, nur zwei wahre proportionirte Verbindungen, nämlich AsS^2 und AsS^5 erzeugt werden, je nachdem man das Arsenik gegen den Schwefel oder diesen gegen jenen im Ueberschuss bei dem Zusammenschmelzen verwendet, und dass in dem letzteren Falle das AsS^5 mit einem weiteren Ueberschuss von Schwefel, durch die Hitze in die davon bekannte allotropische Form verwandelt, mechanisch zusammenzuschmelzen vermag.

Erhitzt man demnach z. B. 1 Theil Schwefel mit 5 Theilen metallischem Arsenik (d. h. etwas mehr As als der Formel AsS entspricht und folglich As im reichlichen Ueberschuss) in einer Retorte mit Vorlage bis zum Schmelzen des Schwefels, so vereinigen sich beide Körper mit Wärme und Lichtentwickelung, und es destillirt dann ein fast schwarz gefärbtes Liquidum in die Vorlage, welches in dieser zu einer klaren rothen Masse erstarrt, während etwas mehr als die Hälfte des metallischen Arseniks in der Retorte zurückbleibt. Jene rothe Masse ist nun scharf begrenztes

Zweifach Schwefelarsenik = AsS^2 und hat also dieselbe Zusammensetzung wie der *natürliche* Realgar, während, wie nachher folgen wird, der *künstliche* Realgar der Fabriken eine wesentlich verschiedene Beschaffenheit besitzt.

Jener wahre künstliche Realgar = AsS^2 ist eine glanzlose, auf dem Bruch nicht muschelige, weder glasige noch durchsichtige, sondern eine den rothen Corallen ähnliche hellrothe, undurchsichtige, im Innern krystallinische Masse, die man, ähnlich, wie den Schwefel, schmelzen und dann durch langsames Erkalten theilweise krystallisiren kann. Dieselbe giebt beim Zerreiben ein schön orangerothes Pulver, worauf Ammoniakliquor keine lösende Wirkung ausübt, während Kalilauge einen Theil davon löst und einen anderen Theil als eine schwarzbraune Masse zurücklässt.

Erhitzt man dagegen umgekehrt 1 Theil metallischen Arsenik mit 5 bis 8 Theilen Schwefel (also mit einem grossen Ueberschuss vom letzteren) bis zum Schmelzpunkt derselben, so erhält man ein dünnflüssiges und durchsichtiges Liquidum, welches beim Erkalten zu einer gleichförmigen, durchsichtigen, dunkel gelbgrünen, weichen und mit einem Messer schneidbaren Masse erstarrt, und welche Gelis *arsenicirten Schwefel* nennt, die aber nur als ein mechanisches Gemenge von allotropisch verwandelten Schwefel und

Fünffach Schwefelarsenik (Arseniksulfid) = AsS^5 angesehen werden kann; denn wenn man dieselbe mit Ammoniakliquor be-

14*

handelt, so bleibt Schwefel ungelöst, und aus der entstandenen gelben Lösung scheidet Salzsäure wahres fünffach Schwefelarsenik ab. Eben so gibt die Masse beim destillirenden Behandeln reinen Schwefel ab, bis bei einem gewissen Punkt der Rückstand wahres AsS^5 ist; beim weiteren Erhitzen geht jedoch auch davon noch Schwefel fort, in Folge dessen gleichförmige geschmolzene Mischungen von AsS^3 und AsS^5 entstehen, bis man schliesslich nur noch

Dreifach Schwefelarsenik (Arseniges Sulfid) = AsS^3 mit allen davon bekannten Eigenschaften als Rückstand hat, von dem sich aber mit dem weggehenden Schwefel auch mehr oder weniger verflüchtigen kann.

Aus jenem arsenicirten Schwefel kann auch Schwefelkohlenstoff den überschüssigen Schwefel wegnehmen, bis endlich noch AsS^5 übrig ist, aber nur sehr langsam und schwierig.

Hieran reiht Gelis dann noch Analysen und Beurtheilungen derjenigen *Schwefelarsenik-Präparate*, welche in Fabriken künstlich hergestellt und zu technischen Zwecken unter den Namen *Realgar* (Arsenicum rubrum s. Risigallum) und *Operment* (Arsenicum flavum s. Auripigmentum) in den Handel gebracht werden, woraus im Allgemeinen hervorgeht, dass beide keine geschlossene chemische Verbindungen sind und auch wegen ihrer ungleichen Fabrikationsweise nur verschiedene Gemische seyn können, wie solches auch ihre variirende Farben etc. schon beim Ansehen ausweist. — Der

Realgar war bis 1872 nur ein deutsches Fabrikat der Hüttenwerke in Sachsen und Schlesien, aber seitdem auch ein Produkt eines Gelis zugehörigen Hüttenwerks zu Villeneuve-la-Garonne bei St. Denis, worin 1872 schon 200,000 Pfund gewonnen wurden, woneben aber doch noch gegen 600,000 Pfund aus Sachsen und Schlesien in den Handel kommen, indem die Verwendung desselben bei der Verarbeitung der Wolle und in der Weissgerberei mit Kalk als Rhusma (zum Enthaaren der Häute) noch immer im Steigen begriffen ist.

Der Realgar des Handels bildet bekanntlich homogene, harte, auf dem Bruch muschelige und glänzende, ungleich rothe und undurchsichtige bis in dünnen Splittern durchscheinende Stücke. Gelis hat nun 5 Handelsproben analysirt und nach Procenten gefunden in einer

	As:	S:
1. Blass hellrothen Sorte	64,90	35,10
2. Lebhaft rothen Sorte	63,67	36,33
3. Lebhaft rothen, etwas durchscheinenden Sorte	63,09	36,91
4. „ „ „ „ „	62,97	37,03
5. Rubinrothen und durchscheinenden Sorte . .	59,50	40,50

Aus diesen Resultaten und den mit diesen Proben ausgeführten Reactionen folgert nun Gelis, dass der künstliche Realgar durchaus nicht mehr wie bisher als Zweifach Schwefelarsenik = AsS^2 oder mit dem natürlichen Realgar als identisch angesehen werden dürfe, sondern dass er nur als ein Gemenge von AsS^2

und AsS^3 betrachtet werden müsse, allerdings wohl nach etwas variirenden Verhältnissen, aber im Allgemeinen doch so, dass 1 Atom AsS^2 und 2 Atome AsS^3 den eigentlich chemischen Begriff von diesem Kunstprodukt begründen.

Wie wir schon lange von Héron de Villefosse, Thenard, Karsten, etc. wissen, so wird dieser künstliche Realgar, den wir nun mit der Formel $AsS^2 + 2AsS^3$ ausdrücken können, hüttenmännisch durch Destillation aus thöneren Retorten der Gemische von Arsenikkies und Schwefelkies, oder von metallischem Arsenik und Schwefel, oder von arseniger Säure und Schwefel, oder von Auripigment (wovon gleich weiter die Rede sein wird) und metallischem Arsenik gewonnen, und ist es leicht einzusehen, wie der im Grossen davon abdestillirte Realgar nicht völlig constant ausfallen kann. Wie Gelis ihn fabricirt, hat er nicht bestimmt angegeben, aber doch wohl nach einer dieser Vorschriften. — Der *Operment* wird ebenfalls in den genannten deutschen Hüttenwerken fabricirt, und zwar durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure mit Schwefel, aber nach Verhältnissen und in einer Weise, dass er keineswegs als arseniges Sulfid = AsS^3, womit man ihn gewöhnlich zusammengestellt findet, angesehen werden kann, sondern nur als eine durch *Arseniksulfid* = AsS^5 verschieden nüancirt gelb gefärbte *arsenige Säure*. Guibourt hat darin sogar nur 6 Proc. AsS^5 und 94 Proc. AsO^3 gefunden, und Gelis fand in verschiedenen Proben 5 bis 20 Proc. AsS^5 und 95—80 Proc. AsO^3. Das Präparat wird wenig mehr angewandt.

Fester Arsenikwasserstoff. In den Jahresberichten für 1863 S. 83 und für 1865 S. 98 sind die unsicher verbliebenen Verhandlungen von Wiederhold und von Humpert über die Existenz eines festen Arsenikwasserstoffs mitgetheilt, den Soubeiran früher mit der Formel AsH^2 aufgestellt hatte. Wiederhold glaubte ihn dargestellt zu haben, denselben aber mit der Formel As^2H repräsentiren zu müssen, während Humpert (am angeführten Orte und im „Journal für practische Chemie XCIV, 392) durch Einleiten von gasförmigem Arsenikwasserstoff in concentrirte Schwefelsäure einen braunen Niederschlag bekam, den er je nach der Dauer des Einleitens verschieden beschaffen fand: zunächst erkannte er ihn als festen Arsenikwasserstoff und darauf als metallisches Arsenik, welches mit nachfolgend sich ausscheidendem Schwefel eine variirende Verbindung eingehe, indem er darin 4,6 bis 9,13 Proc. Schwefel fand. Hübner (aus einer in Rostock 1872 erschienenen Inaugural-Dissertation in „Archiv der Pharmacie CCIII, 166) hat nun die Versuche von Humpert wiederholt und sie in so weit bestätigt gefunden, dass der in der concentrirten Schwefelsäure durch Arsenikwasserstoffgas entstehende Niederschlag ein Gemenge von Auripigment und metallischem Arsenik ist; denn als er ihn mit Natronlauge behandelte, löste sich das erstere auf, und der Rückstand war dann nur amorphes, fein zertheiltes metallisches Arsenik. Ob aber dem Auf-

treten dieses Gemisches die Erzeugung von einem wirklichen festen Arsenikwasserstoff, wie Humpert behauptet, vorhergeht, hat Hübner nicht genauer verfolgt.

Arsenikprobe. Ein ähnliches Verfahren, wie das von Hager (Jahresb. für 1871 S. 177), zum Nachweis der arsenigen Säure und auch der Arseniksäure ist von Gatehouse (Zeitschrift für Chem. XII, 311) angegeben worden: Man bringt die zu prüfende Flüssigkeit in eine lange Reagensröhre, wirft ein erbsengrosses Stückchen Natronhydrat hinein, schiebt einen 1 Zoll langen und 1/8 Zoll breiten Streifen von Aluminium in die Flüssigkeit und bedeckt die Röhre mit einem Stück Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durchfeuchtet worden ist. Dieses Papierstück wird dann, wenn Arsenik vorhanden, allmälig von selbst braun oder schwarz, bei Arseniksäure etwas langsamer, und wenn in beiden Fällen die Bräunung oder Schwärzung nach einiger Zeit noch nicht hervorkommt, so sucht man man sie durch Erwärmen des Inhalts der Röhre zu befördern. Bei erheblicheren Mengen von Arsenik färbt sich auch die ganze Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Arsenik. Antimon bewirkt jene Reaction nicht.

Antidotum arsenici. Da von diesem Präparate in der Pharmacopoea germanica eine Quantität von 500 Grammen vorräthig zu halten verlangt wird, dasselbe aber in der Series medicaminum nicht mit einem Stern versehen worden ist, so hatte Smit (Archiv der Pharmacie CCII, 321) geglaubt, dass die Forderung der Pharmacopoe nur in den Staaten gelte, deren Series auch das Halten des Präparats fordere, und dasselbe daher auch nicht vorräthig, bis ihm bei einer Visitation die schleunige Anfertigung und das Vorräthighalten desselben zur Pflicht gemacht wurde. Smit erklärt daher das Fehlen des Sterns in der Preussischen Series für einen Redactionsfehler, wiewohl die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sey, dass das Mittel nicht stets vorräthig zu seyn brauche. (Das Richtigste dabei wäre aber wohl, wenn man das stete Vorräthighalten der Materialien, Liquor Ferri sulphurici oxydati und richtige Magnesia usta, neben einander entschieden zur Pflicht machte, indem sich das Mittel daraus ja jeden Augenblick leicht und besser beschaffen würde herstellen lassen, als es fertig gemacht nach längerer Aufbewahrung nur noch seyn kann).

Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 25) ist der Ansicht, dass der in der Series fehlende Stern ein Irrthum oder Druckfehler sey, und dass, so lange keine officielle Berichtigung erfolgt sey, der Apotheker nicht verpflichtet wäre, das Präparat vorräthig zu halten.

Hager knüpft daran ferner die Frage: muss die zu dem Antidotum vorgeschriebene Menge von 150 Grammen Magnesia usta vorräthig gehalten werden? und er beantwortet sie mit „Ja“, weil ohne dieselbe das Antidotum ja sonst nicht hergestellt werden könne.

Stibium. Antimon.

Stibium sulphuratum nigrum nativum. Bei der 1854 erfolgten Wiederaufnahme einer früher (1699) auf Gold auszubeuten gesuchten, aber wegen mangelnder Rentabilität wieder verlassenen Grube zu Schönberg bei Mileschau im südöstlichen Böhmen ist man, wie in der „Zeitschrift des allgemeinen Oesterr. Apothervereins XI, 351" mitgetheilt wird, auf ein so erhebliches Lager von *Grauspiesglanzerz* gestossen, dass z. B. im Jahr 1872 schon etwa 130,000 Centner Antimonium crudum daraus gewonnen worden waren, und hat auch der Besitzer der Grube, J. Kittel in Prag, einen schönen 2308 Zollpfund wägenden Block davon auf der Industrie-Ausstellung in Wien 1873 zur Schau ausgestellt, welcher mindestens einen Werth von 500 Oesterr. Gulden hatte.

Man nennt das Mineral *Antimonit* und es soll oft von kleinen Mengen des gediegenen Arseniks begleitet seyn. — Möglicherweise dürfte daher dieses böhmische Antimonium crudum auch wohl arsenikhaltig seyn.

Nach Maisch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 224) hat sich im amerikanischen Handel ein schwarzes Schwefelantimon gezeigt, welches mit 30 bis 40 Proc. Bleiglanz, Kieselerde, Thon und anderen Substanzen verfälscht und verunreinigt war.

Das natürliche schwarze Dreifach-Schwefelantimon SbS^3 nennt die *British Pharmacopoeia* von 1865 p. 39

Antimonium nigrum und die Pharmacopoeia of the United States von 1873 p. 18 dagegen

Antimonii Sulphuretum und in Betreff von Schwefelantimonpräparaten lässt die erstere Pharmacopoe daraus nur ein *Antimonium sulphuratum* (Antimonii Oxysulphuretum s. Sulphuretum aureum s. Sulphuretum praecipitatum), die letztere Pharmacopoe dasselbe und daneben auch noch ein *Antimonii Oxysulphuretum* (Kermes minerale) bereiten. Beide Pharmacopoeen haben mithin, was uns Deutschen etc. sehr auffallend erscheinen muss, keinen wahren *Goldschwefel* = SbS^5 aufgenommen! Die Vorschrift der Ph. of the U. St. für den Kermes minerale ist von der der jetzigen Pharmacopoea germanica nur durch andere relative Verhältnisse von Antim. crud., Natron carbonicum und Wasser abweichend, muss aber darum doch ein ziemlich gleiches Product liefern. Für die Bereitung des in der deutschen Pharmacie ganz unbekannten

Antimonium sulphuratum geben beide Pharmacopoeen im Wesentlichen gleiche Vorschriften; nach der Brit. Pharm. soll man nämlich 10 Ounces Antimonium crudum mit 4½ Pint einer kaustischen Natronlauge von 1,047 spec. Gewicht unter öfterem Ersetzen des verdunstenden Wassers, und nach der Ph. of U. St. 3 Ounces Antimonium crudum mit 4 Pint einer Kalilauge von 1,065 und 12 Pint Wasser 2 Stunden lang kochen, dann heiss filtriren, das Filtrat noch warm mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sau-

ren Reaction versetzen, den dadurch entstehenden Niederschlag abfiltriren, waschen und trocknen, worauf er nach der Brit. Pharmac. eine *orangerothe* und nach der Ph. of the U. St. eine *purpurbraune* Farbe haben soll.

Nach beiden Vorschriften musste die heiss filtrirte Flüssigkeit natürlich Natrium — oder Kaliumsulfantimonit und daneben antimonigsaures Natron oder Kali enthalten, die verdünnte Schwefelsäure mithin ein Gemisch von feinzertheiltem antimonigem Sulfid (SbS^3) und freier antimoniger Säure (SbO^3) ausfällen und dieses Gemisch das fertige Präparat seyn. Diese Vorschrift stimmt folglich mit der überein, welche 1847 einmal die Württemberger Pharmacopoe (Jahresb. für 1848 S. 72) zu ihrem *Antimonium sulphuratum rubrum* (Kermes minerale oxydo liberum) gab, jedoch mit der Abweichung, dass sie die antimonige Säure (Antimonoxyd) aus dem filtrirten Niederschlage durch weiteres Behandeln mit Schwefelsäure ausziehen liess, und das Product also nur fein zertheiltes SbS^3 war.

Diese Erörterungen glaubte Ref. zur leichteren Orientirung der Leser in den Resultaten und Angaben, welche J. Moss (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 443) bei der unternommenen Darstellung des Antimonium sulphuratum nach der British Pharmacopoeia erhalten und mitgetheilt hat, voranschicken zu sollen.

Als nämlich Moss die Bereitung dieses Präparats strenge nach der Br. Ph. unternommen hatte, bekam er dasselbe nicht *orangeroth* sondern, wie auch die Ph. of the U. St. angibt, *röthlichbraun* gefärbt, und war dies auch der Fall, als er das Präparat noch 22 Mal nach einander von seinen Eleven darstellen liess sowohl strenge nach der Pharmacopoe als auch in der Operationsweise verschiedentlich etwas abgeändert, und zeigten die Producte nur dann eine ins Orange neigende Farbe, wenn man die filtrirende Flüssigkeit in die verdünnte Schwefelsäure hatte tropfen gelassen, und eine durch einen grösseren Gehalt an Antimonoxyd bedingte hellere röthlich braune Farbe, wenn man das Kochen des Antimonium crudum mit der Natronlauge in einer offenen Schale ausgeführt hatte. Bei genauer Analyse fand er in 2 streng vorschriftsmässig bereiteten Präparaten nach Procenten

Wasser	2,970	2,970
Antimonoxyd	3,584	3,258
Freien Schwefel	0,514	0,532
Antimoniges Sulfid (SbS^3)	92,932	93,240.

Das *Wasser* wurde durch Trocknen bei 100°, das *Antimonoxyd* durch Ausziehen mit Tartarus depuratus und darauf der freie *Schwefel* durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bestimmt, worauf der Rückstand das *antimonige Sulfid* war

Moss scheint diese Resultate nur mit der Annahme erklären zu können, dass die Pharmacopoe in Betreff der Farbe eine unrichtige Angabe gemacht habe, und darin urtheilt er entschieden richtig: das Präparat konnte ja gar keine andere Beschaffenheit

und keine andere Farbe haben, weil man nach Vorschrift das Filtrat noch *warm* mit der Schwefelsäure ausfällen soll, wobei sich das antimonige Sulfid dichter und wasserärmer und daher röthlichbraun abscheidet, als wenn man es kalt niederschlägt, wie wir solches bei der Bereitung des Kermes minerale schon lange wissen, und hätte Moss bei den vielen Darstellungen das Filtrat einmal völlig kalt werden lassen und nun gehörig verdünnt mit der verdünnten Schwefelsäure gefällt, so würde er das Präparat sicher orangefarbig erhalten haben, wiewohl nicht so schön, wie wenn man reines antimoniges Sulfid aus sauren Lösungen von Antimonoxyd *kalt* durch Schwefelwasserstoff ausfällt, sondern missfarbig durch das Antimonoxyd und den Schwefel, welche mit ihm zugleich niederfallen, und dass diese darin vorkommen und ihre Procente keine constante seyn können, bedarf wegen der Bereitungsweise wohl keines Commentars mehr. Ueberhaupt kann man das Antimonium sulphuratum nach beiden Pharmacopoeen als eine Art *Kermes minerale* ansehen und es sich dadurch erklären, warum die British Pharmacopoeia daneben nicht auch noch besonders einen wahren Kermes minerale aufgenommen hat, wie die Ph. of the U. St. es noch für nöthig erachtet hat.

Da nun aber der englische Handel dieses Antimonium sulphuratum (wie die Br. Ph. fordert) *orangeroth* oder *orangegelb* darbietet, so analysirte Moss 3 verschiedene Proben davon in der vorhin angeführten Weise, und er erkannte darin höchst tadelnswerthe Producte, deren Herstellung einiges Nachdenken erfordert. Durch Trocknen bei + 100° ergaben sie einen Gehalt an Wasser von 1,372 1,272 und 1,272 Procent, durch Behandeln mit Tartarus depuratus einen Gehalt von 25,938 38,515 und 37,013 Procent *Antimonoxyd*, durch Schwefelkohlenstoff vermochte er daraus 23,975 und 25,725 Procent Schwefel auszuziehen, und die dann davon rückständigen 38,725 und 35,99 Procente erwiesen sich nun als antimoniges Sulfid = SbS^3. Hieraus zieht Moss nun den Schluss, dass der viele Schwefel zum Theil wohl frei beigemengt seyn könne, im Wesentlichen aber mit dem SbS^3 zu Goldschwefel = SbS^5 chemisch verbunden gewesen sey, welcher die rothe Farbe bedingt habe, welchem aber der Schwefelkohlenstoff 2 lose gebundene Schwefelatome entzogen hätte. Diese Erklärung ist jedoch wahrscheinlich nicht richtig: ein Gemisch von Antimonoxyd, Schwefel und von aus sauren Lösungen des Antimonoxyds kalt gefälltem antimonigen Sulfid = SbS^3 wird dieselbe Farbe haben, wenn sie fein zertheilt dargestellt und verrieben werden, und dass Schwefelkohlenstoff dem Antimonsulfid = SbS^5 zwei Atome Schwefel zu entziehen vermag, erscheint durch die Angaben von Moss noch keineswegs entschieden. Dadurch werden wir wieder an Rose's Behauptung (Jahresb. für 1859 S. 86) erinnert, dass ein SbS^5 gar nicht existire, sondern nur als ein mechanisches Gemenge von SbS^3 und 2S zu betrachten sey, wogegen aber schon die Eigenschaft eines reinen und richtigen Goldschwefels = SbS^5 spricht, dass er sich in 50 bis 60 Theilen

eines starken und kalten Ammoniakliquors völlig auflöst. Dass der Schwefelkohlenstoff das wahre SbS^5 zu SbS^3 zu reduciren vermag, scheint mithin noch weiterer gründlicherer Versuche und Beweise zu bedürfen.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) stellen es fraglich, ob sich überhaupt ein *Goldschwefel* herstellen lasse, der den theoretischen Anforderungen der Pharmacopoea germanica völlig entspreche, und sie behaupten nach allen bisherigen Erfahrungen, dass selbst ein in kleinen Mengen nach Vorschrift mit besonderer Sorgfalt dargestelltes Präparat nach einiger Zeit etwas sauer reagire und sich dann auch nicht mehr vollständig in Kalilauge auflöse, auch wenn es gleich nach der Bereitung völlig neutral reagirte und in Kalilauge löslich war.

Ueber das Verhalten des Goldschwefels gegen Schwefelkohlenstoff ist der vorhergehende Artikel „Antimonium sulphuratum" nachzulesen.

Chlorum. Chlor.

Zur *Erkennung, Trennung* und quantitativen *Bestimmung* von *Chlor, unterchloriger Säure, chloriger Säure* und *Chlorsäure* hat Wolters (Journal für practische Chemie N. F. VII, 468) in metallischen Quecksilber ein angeblich vortreffliches Reactions- und Scheidungsmittel gefunden, und gründet sich die Anwendung desselben zu diesem Zweck auf die Erfahrungen, dass Quecksilber beim Schütteln mit freiem Chlor nur *Quecksilberchlorür* und mit freier unterchloriger Säure ein *gelbliches* und ein *brauues Quecksilberoxychlorid* hervorbringt, durch welche gefärbten Producte sich folglich sehr leicht die unterchlorige Säure erkennen lässt, wenn sie freiem Chlorgas beigemischt ist. Ist diese Beimischung nur so gering, dass sie sich durch die Färbung nicht sicher erweist, so hat man nur nöthig, das Oxychlorid durch eine geeignete Säure zu zersetzen und als Lösung abzufiltriren, um das Filtrat auf Quecksilber zu prüfen und sich dadurch von der Gegenwart der unterchlorigen Säure zu überzeugen.

Ist die unterchlorige Säure an Basen gebunden. so kann man sie noch leichter als im freien Zustande erkennen, weil dann beim Schütteln mit dem Quecksilber das gelbe Quecksilberoxyd entsteht, welches sich allmälig röthlich färbt.

Die im Chlorkalk vorhandene Verbindung = $\dot{C}a + \text{Cl}$ (oder $\dot{C}a\dot{H} + \text{Cl}$) bildet beim Schütteln mit Quecksilber neben Chlorcalcium dasselbe Quecksilberoxyd nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} CaO + Cl \\ Hg \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} HgO \\ CaCl. \end{matrix}\right.$$

Dieses beim Auftreten gelbe Quecksilberoxyd lässt sich wegen seiner Farbe leicht und deutlich neben Quecksilberchlorür und überschüssigem fein zertheiltem Quecksilber erkennen, namentlich

dadurch, dass es sich bei dem Schütteln an die Glaswand festsetzt, sehr rasch, wenn viel unterchlorige Säure vorhanden, und erst nach einigem Stehen, wenn die Menge derselben sehr gering ist.

Chlorige Säure und *Chlorsäure* wirken, wenn sie an Basen gebunden sind, auf metallisches Quecksilber nicht ein.

Auf diese Reactionen hat Wolters auch eine Prüfung des Chorkalks auf den Gehalt an activem Chlor gegründet, welche ich weiter unten bei „Calcaria chlorata" referiren werde.

Acidum muriaticum. Zur Befreiung der *Salzsäure* von Arsenik hat Engel (Compt. rend. LXXVI, 1139) unterphosphorigsaures Kali sehr empfehlenswerth befunden. Man versetzt die unreine Säure mit etwa ½ Procent von jenem Salz, lässt nach gehörigem Durchschütteln ruhig stehen, bis sich das reducirte Arsenik ausgeschieden und abgesetzt hat, giesst die Säure völlig klar davon ab und unterwirft sie einer Rectification.

Bromum. Brom.

In dem käuflichen *Brom* hat Phipson (The Chemical News XXVIII, 52) einen erheblichen Gehalt an Cyan gefunden, von dem er annimmt, dass es in Gestalt von Bromcyan darin aufgelöst vorkomme, ähnlich also wie Jodcyan im Jod (Jahresb. für 1871, S. 215). Ueber die Hineinkunft des Cyans hat Phipson sich nicht ausgesprochen, aber zur Erkennung desselben darin das folgende Verfahren angegeben:

Man übergiesst etwa 15 Grammen Eisenfeile mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge Wassers, setzt unter stetem Schütteln 15 Grammen des zu prüfenden Broms in kleinen Portionen nach einander hinzu, filtrirt nach gehöriger Vereinigung die noch von selbst warm gewordene Flüssigkeit von überschüssigem Eisen ab und stellt das Filtrat theilweise verschlossen ruhig. Wenn nun Cyan vorhanden, so hat sich schon im Laufe einiger Stunden ein Niederschlag von Berlinerblau erzeugt und innerhalb 2 Tagen hat sich das Cyan als solches völlig ausgeschieden. Man kann nun dieses Berlinerblau abfiltriren, waschen, trocknen, wägen und auf Cyan berechnen. In dem von Phipson untersuchten Brom zeigte sich ein Gehalt daran von 0,5 bis 1 Procent.

Es verdient nun untersucht zu werden, ob man das Jodcyan nicht auf diese einfache Weise mit Eisen auch im Jod nachzuweisen und zu bestimmen vermag.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Koster (Archiv der Pharmacie CCII, 50) ist nun auch zu der Ueberzeugung gekommen, dass es in allen Beziehungen sehr vortheilhaft sey, bei der Bereitung dieses Präparats dann, wenn von der gehörig hergestellten Mandelmasse die vorgeschriebene Menge abdestillirt

worden, noch mehr nachzudestilliren und besonders aufzufangen, um mit diesem schwächeren Nachlauf das gewöhnlich viel stärkere Hauptdestillat bis zur gesetzlichen Stärke zu verdünnen, nachdem man in beiden den Gehalt an Blausäure nach dem von ihm befolgten und im vorigen Jahresberichte S. 277 mitgetheilten Verfahren bestimmt und durch Differenz-Rechnung die zu vermischenden Mengen ermittelt hat, nicht allein weil man dadurch ein schöneres Präparat, sondern davon auch eine entsprechend grössere Menge erzielt, als wenn, wie er früher angab, die Verdünnung mit destillirtem Wasser ausgeführt wird. Koster zieht nun von allemal 12 Theilen bitteren Mandeln in vorgeschriebener Weise 10 Theile als Hauptdestillat und darauf noch 10 Theile Nachlauf ab, um dann mit letzterem das erstere zu verdünnen; es ist jedoch klar, dass von dem fertigen Präparat eine weit grössere Menge erhalten wird, wenn man diese 10 Theile Nachlauf in 2 oder 3 Portionen nach einander auffängt, um damit der Reihe nach die Verdünnung vorzunehmen, weil die erstere Portion stärker, als die zweite und diese wiederum stärker als die dritte ist, wie solches auch schon Rieckher (Jahresb. für 1871 S. 220) und Andere nachgewiesen haben.

Aqua Laurocerasi. Von ein und demselben, unter dem Clima von Paris sehr kräftig vegetirenden Kirschlorbeerbaume hat Leger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 196) die Blätter der Reihe nach in jedem Monat zur Bereitnng des ***Kirschlorbeerwassers*** nach Vorschrift des französischen Codex (von 1000 Gewichtstheilen solcher Blätter zu 1550 Gewichtstheilen Destillat) bearbeitet, in allen Wasserproben den Gehalt an Blausäure bestimmt und diesen darin mehr oder weniger und zum Theil sehr abweichend gefunden. Die folgende Uebersicht weist den Gehalt an ***Blausäure in Milligrammen*** für 100 *Grammen der Wasser* aus, welche er von den Blättern bekam im

Januar	76	Juni (junge Bl.)	84
Februar	96	Juli	125
März	100	August	116
April (alte Bl.)	76	September	110
April (junge Bl.)	100	October	106
Mai (alte Bl.)	44	November	100
Mai (junge Bl.)	110	December	66
Juni (alte Bl.)	84		

Hieraus folgt also, dass der Gehalt an Blausäure in den Blättern vom Januar an allmälig steigt, im Juli das Maximum erreicht, dann allmälig bis zum December wieder abnimmt, und dass die Blätter mithin im Juli das stärkste Wasser liefern. Zu diesem Resultat ist auch schon Broecker (Jahresb. für 1867 S. 219) gekommen. Vergl. ferner Adrian (das. für 1862 S. 121) und Vock (das. für 1864 S. 142).

Leger hat ferner die bekannte und ebenfalls richtig befundene Erfahrung, dass das Kirchlorbeerwasser beim Aufbewahren

allmälig Blausäure-ärmer wird, auf ihren Belang untersucht und den Verlust unter übrigens gutem Verschluss a) mit Glasstöpseln in ganz angefüllten und b) mit Korkstöpseln in nur halb angefüllten Gläsern bestimmt, im *ersteren* Falle bei allen oben erwähnten in jedem Monate des Jahres 1871 bereiteten Wassern nach 6 Monaten. In 100 Grammen derselben fand er, bereitet am

	sogleich	dagegen am	
28. Januar	76 Mgr. HCy	28. Juli 1871	68 Mgr. HCy
28. Februar	96 „ „	28. August	80 „ „
28. März	100 „ „	28. September	86 „ „
28. April (alte Bl.)	76 „ „	28. October	68 „ „
28. Mai (junge Bl.)	110 „ „	28. November	108 „ „
28. Juni	84 „ „	28. December	82 „ „
28. Juli	125 „ „	28. Januar 1872	118 „ „
28. August	116 „ „	28. Februar	110 „ „
28. September	110 „ „	28. März	110 „ „
28. October	106 „ „	28. April	98 „ „
28. November	100 „ „	28. Mai	92 „ „
28. December	66 „ „	28. Juni	50 „ „

und im *letzteren* Falle verwandte er nur ein am 28. Februar bereitetes, in halbgefüllten Gläsern aufbewahrtes Wasser, um in 100 Grammen desselben den Gehalt an Blausäure in Milligrammen für jeden folgenden Monat zu bestimmen. Dasselbe enthielt am

28. Februar 1871	96 Mgr.	28. October . . .	74 Mgr.
28. März . . .	86 „	28. November . .	72 „
28. April . . .	84 „	28. December . .	72 „
28. Mai	80 „	28. Januar 1872 .	72 „
28. Juni	80 „	28. Februar . .	72 „
28. Juli	80 „	28. März . . .	72 „
28. August . . .	76 „	28. April . . .	72 „
28. September . .	74 „	28. Mai	72 „

Wir erfahren also daraus, dass das Wasser selbst in angefüllten Gläsern einen nicht unerheblichen Verlust an Blausäure erfährt und dass dieser Verlust in halbgefüllten Gläsern noch etwas stärker ist, aber in den letzteren nach etwa $^3/_4$ Jahren nicht mehr zunimmt. Welchen Weg die verloren gehende Blausäure nimmt, ist nicht weiter erforschst worden, und ob Glas- oder Korkstöpsel dabei einen Unterschied herbeiführen, muss ebenfalls noch geprüft werden.

Verlangt man ein im Gehalt an Blausäure stets constantes Wasser, so folgen aus Vorstehendem folgende Regeln: 1) man kann ein solches da, wo frische Kirschlorbeerblätter zu Gebote stehen, zu allen Jahreszeiten und an allen Orten (wo der Gehalt an Blausäure bekanntlich ebenfalls ein sehr ungleicher ist) darstellen, indem man vorschriftsmässig operirt, aber darauf das Product auf den Gehalt an Blausäure prüft und justirt: findet man es zu stark, so verdünnt man es mit nachdestillirtem Wasser, erkennt man es zu schwach, so unterwirft man es der Rectification und lässt dabei einen dem Mindergehalt an Bläusäure entsprechenden

Theil zurück (Bekanntlich gehen Blausäure und Bittermandelöl so viel früher mit Wasser über, dass das rückständige Wasser von einem gewissen Punkt an nur noch Spuren davon enthält). 2) Man verwahre das Wasser in ganz angefüllten und mit Glasstöpseln möglichst verschliessbaren Gläsern an einem dunklen kühlen Ort, und 3) prüfe man das Wasser möglichst oft und verstärke es wieder in der vorhin angeführten Art durch Rectification. Von Vorn herein kann man das Präparat auch wohl ein wenig stärker machen, als eine Vorschrift verlangt.

2. Electropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Sulfocyanetum Kalicum. Zu einer einfachen Bereitung des *Schwefelcyankaliums* gibt Skey (Chemic. News XXVII, 179) dasselbe Verfahren an, welches Ref. schon vor 34 Jahren (Annal. der Pharmac. XXIX, 319) empfohlen hat, nämlich durch einfaches Lösen von 2 Atomen reiner Schwefelblumen in der Lösuug von 1 Atom Cyankalium. Er fügt nur noch die selbstverständliche Bemerkung hinzu, dass das Cyankalium kein freies Kali enthalten dürfe, weil dieses mit dem Schwefel sonst Nebenproducte erzeugen würde.

Kalium bromatum. Die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfung des *Bromkaliums* auf Jodkalium durch Versetzen der Lösung mit ein wenig rauchender Salpetersäure, welche Jod frei machen und dieses dann mit der Flüssigkeit geschütteltes Chloroform violett roth färben würde, ist von Lehmann (Archiv der Pharmacie CCII, 26) nun als sehr unsicher befunden worden, weil ein richtiger Zusatz der Salpetersäure kaum getroffen werden könne, und schon durch 1 Tropfen von derselben zu viel die violette Farbe des Jods durch die braune Farbe von Brom verdeckt werde. Dagegen hat er in einer Lösung von reinem schwefelsauren Kupferoxyd ein anscheinend vortreffliches Entdeckungsmittel des Jods in Bromkalium gefunden. Eine Lösung von Bromkalium wird nämlich durch schwefelsaures Kupferoxyd nicht verändert, während Jodkalium sich damit nach

$$\left.\begin{matrix} 2KJ \\ 2\dot{Cu}\ddot{S} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Cu^2J \\ 2KO + SO^3 \\ J \end{matrix}\right.$$

in schwefelsaures Kali, Kupferjodür und in freies Jod umsetzt, wovon das freie Jod die Flüssigkeit gelb (bei überschüssigem Kupfervitriol bläulich) oder grünlich gelb färbt, und während das schwefelsaure Kali aufgelöst bleibt, scheidet sich das Kupferjodür als ein grünlich weisser Niederschlag ab. Versetzt man also die Lösung des Bromkaliums mit der Lösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd, so beobachtet man, wenn dasselbe frei von Jodkalium ist, keine andere Veränderung als die durch den Kupfervitriol bedingte blaue Färbung, während bei Gegenwart von Jodkalium die genannten Phänomene auftreten, welche selbst bei sehr geringen Mengen noch deutlich zu erkennen sind.

Ausserdem hat Lehmann gefunden, dass das Bromkalium zur Lösung reichlich 200 Theile Alkohol bedarf, dass es also darin schwer- und nicht, wie die Pharmacopoea germanica angibt, leicht-löslich ist (es sey denn, dass die Pharmacopoe mit ihren Worten „in spiritu" nicht einen schwachen Weingeist verstanden haben will).

Die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfung des Bromkaliums auf Jodkalium ist auch von Hesse (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 75) für unsicher und daher für verwerflich erklärt worden, eben aus dem Grunde, dass wenn das Jodkalium darin nicht völlig oder doch wenigstens grösstentheils zersetzt wird, der unverändert gebliebene Theil das aus dem durch die Salpetersäure zersetzten Theil auftretende Jod bindet und so nicht zulässt, dass es sich dem Chloroform mittheilt und dieses also ungefärbt bleibt. Es kann also der Fall (vielleicht immer) eintreten, dass man entweder *zu viel* oder *zu wenig* rauchender Salpetersäure zusetzt und in beiden Fällen wirklich vorhandenes Jod übersieht, im ersteren Falle nach Lehmann's und im zweiten Falle nach Hesse's Erklärung, zumal man von Vorn herein nicht weiss, wie viel Jodkalium vorhanden ist und wie viel Salpetersäure dem entsprechend zugesetzt werden müsste.

Da mithin diese Prüfungsweise immer nur von einem glücklich getroffenen Zusatz der Salpetersäure abhängt, so empfiehlt Hesse dafür eine der beiden folgenden Prüfungsweisen einzuführen:

a. Man setzt der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung des zu prüfenden Bromkaliums eine Lösung von Eisenchlorid im Ueberschuss zu, so dass alles etwa vorhandene Jodkalium sicher dadurch unter Ausscheidung von Jod zersetzt werden kann, da unverändert bleibendes Jodkalium denselben Fehler wie oben bei der Salpetersäure herbeiführen würde. Das Eisenchlorid übt auf Bromkalium keinen Einfluss aus, scheidet aber, wie schon Bouis gezeigt hat, aus Jodkalium alles Jod frei ab, so dass es dann mit Kleister oder Chloroform constatirt werden kann. Ein Erwärmen mit dem Eisenchlorid, wie Falières (Jahresb. für 1872 S. 290) fordert, erklärt Hesse für überflüssig. Ist nur wenig Jodkalium vorhanden, so genügen wenige Tropfen der Eisenchoridlösung.

b. Man versetzt, wie schon Lambert (Jahresb. für 1868 S. 209) empfahl, die Lösung des zu prüfenden Bromkaliums mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali bis zur schwach rothen Färbung, nimmt diese Färbung durch Tropfen von der Lösung des zu prüfenden Bromkaliums möglichst genau wieder

weg, macht die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach sauer und prüft sie nun mit Kleister oder Chloroform auf freies Jod.

Enthält ein Bromkalium auch bromsaures Kali neben Jodkalium, so wird das Jod daraus schon abgeschieden, wenn man die Lösung des zu prüfenden Salzes mit Essigsäure im kleinen Ueberschuss versetzt und man kann es dann sogleich mit Kleister oder Chloroform constatiren.

(Das Jod kann aber auch in dem Bromkalium durch Quecksilberchlorid erkannt werden, indem bekanntlich dadurch das Brom nicht, das Jod aber roth gefällt wird, wenn nicht zu wenig Jod vorhanden ist. Ref.)

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) erklären die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfung des Bromkaliums auf Chlorkalium nach dem Verfahren von Baudrimont (Jahresb. für 1868 S. 208) durch Zusammenschmelzen mit chromsaurem Kali etc. für zu difficil, weil nicht abzusehen sey, was eine Spur von Chlor dem Salze schaden sollte, und weil ihnen ein völlig davon freies Bromkalium im Handel noch nicht vorgekommen sey. Ausserdem ist es ihnen auffällig, dass die Pharmacopoe sich bei diesem Präparat so strenge zeige, während sie bei den Materialien dazu, Kali carbonicum und Brom, weit nachsichtiger wäre, indem sie im ersteren einen kleinen Gehalt an Chlor gestatte und von dem letzteren gar nichts sage, wiewohl dasselbe im Handel nicht frei von Chlor vorkomme.

Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 409) erklärt die Reaction mit rauchender Salpetersäure auf Jod *einerseits* für eine elegante, wenn das Bromkalium frei von bromsaurem Kali ist, weil die salpetrige Säure in der rauchenden Salpetersäure nur Jod und nicht auch Brom frei mache, in so fern man nicht zu viel von der Säure zusetze, weil dieses zu viel auf die Reaction einwirke, *anderseits* für etwas zu rigorös, weil das im Handel wirklich frei von Jod vorkommende Brom nicht ausreiche, und daher auch jodhaltiges Brom verarbeitet werden müsse. Spuren von Jod in dem Bromkalium hätte daher seiner Ansicht nach die Pharmacopoe zulassen müssen, z. B. wenn 1 Gramm Bromkalium in 100 Grammen Wasser nach Zusatz der rauchenden Salpetersäure das Chloroform nur schwach rosenroth färbe. Seiner Meinung nach hätte die Pharmacopoe aber das Freimachen des Jods durch Eisenchloridlösung vorschreiben sollen, weil damit die Auffindung des Jods um so viel weniger empfindlich sey, als zu verlangen wäre. Eine hinreichend scharfe und nur entfernte Spuren von Jodkalium unentdeckt lassende Prüfung besteht nach Hager auch darin, dass man 5—6 verschieden aussehende Krystalle von dem Bromkalium zerreibt, von dem Pulver 0,1 Gramm in 10—12 C. C. officinellem Ammoniakliquor auflöst und die Lösung mit nur 1 Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, indem eine beim Umschütteln nicht verschwindende Trübung direct Jodsilber ausweist.

Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung des Bromkaliums auf Chlorkalium durch Zusammenschmelzen mit chromsaurem Kali etc. erklärt Hager ebenfalls für sehr scharf und selbst kleine Spuren ausweisend, aber auch für zu empfindlich gegenüber der Möglichkeit, was hier geleistet werden könne, und hält er es für völlig genügend, wenn das Bromkalium die folgende Prüfung auf Chlor besteht: Man löst 0,1 Gramm des Pulvers von mehreren Krystallen des Bromkaliums in 3 bis 4 C. C. Wasser; daneben löst man 0,26 Grammen salpetersaures Silberoxyd in Wasser, vermischt beide Lösungen, setzt 2 C. C. Salpetersäure hinzu, lässt nach gehörigem Durchschütteln den enstandenen Niederschlag sich absetzten, wäscht ihn einige Male decanthirend mit Wasser, schüttelt ihn nun 2 Minuten lang mit einer Mischung von 3 C. C. Wasser und 3 C. C. einer Lösung von Ammoniacum carbonicum, filtrirt und übersättigt das Filtrat schwach mit Salpetersäure; war nun Chlorkalium vorhanden, so hatte sich neben dem Bromsilber auch Chlorsilber erzeugt, welches letztere sich in dem kohlensauren Ammoniak auflöste, und aus dieser Lösung durch die Salpetersäure wieder abschied, während Bromsilber sich unter denselben Umständen nur spurweise in dem kohlensauren Ammoniak löst, so dass darin durch die Salpetersäure nur eine Trüburg entstehen kann, die die völlige Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht aufhebt.

Kalium jodatum. Gleichwie schon Schering (Jahresb. für 1870 S. 284) das Versetzen einer Lösung von *Jodkalium* mit Salzsäure verworfen hat, wenn man darin jodsaures Kali constatiren will, erklärt jetzt auch Lehmann (Archiv der Pharmacie CCII, 25) die von der Pharmacopoea germanica zu demselben Endzweck vorgeschriebene Vermischung derselben mit verdünnter Schwefelsäure für unzulässig, weil die auch aus reinem Jodkalium resultirende Jodwasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Luft sich sehr leicht verändere und durch das dabei frei werdende Jod die Flüssigkeit gefärbt werde. Aber während Schering statt der beiden genannten Säuren einen Krystall von Weinsäure dazu empfahl, vermeidet Lehmann die Täuschung ganz zweckmässig dadurch, dass er die Lösung des Jodkaliums mit ein wenig doppelt-kohlensaurem Kali vermischt und dann erst die verdünnte Schwefelsäure zufügt, weil nun durch die sich entwickelnde Kohlensäure die Luft von der Flüssigkeit verdrängt wird und daher die Ausscheidung von gelb bis braun färbendem Jod nur durch ebenfals frei gemachte Jodsäure erfolgen kann, und auch jedenfalls erfolgt, wenn wirklich Jodsäure vorhanden ist.

Koster (Archiv der Pharmacie CCII, 230) erklärt ferner die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfung des Jodkaliums auf kohlensaures, schwefelsaures und jodsaures Kali für eben so sicher, wie die auf Chlorkalium für so illusorisch, dass man durch dieselbe vorhandenes Chlorkalium wohl erkennen, aber auch selbst grössere Mengen davon ganz übersehen könne, indem

bei dem Versetzen der Lösung des Jodkaliums mit salpetersaurem Silberoxyd zuerst immer das Jod als Jodsilber ausgefällt werde und erst nach dessen völliger Ausscheidung die Fällung des Chlorkaliums zur Fällung an die Reihe komme, und daher, wenn man die Lösung des Jodkaliums mit dem salpetersaurem Silberoxyd bona fide versetze und dabei eine vollständige Ausfällung derselben nicht erreiche oder wegen der voluminösen Beschaffenheit des Niederschlags zur Ersparung an Silbersalz arglos nicht als erforderlich betrachte, der etwaige Gehalt an Chlorkalium theilweise und selbst ganz in der Flüssigkeit zurückbleiben und das gefällte Jodsilber im letzteren Falle ganz vergeblich mit Ammoniak auf Chlorsilber untersucht werden würde. Er hält es daher für nothwendig, die Prüfung quantitativ anzustellen und die zuzusetzende Menge von dem Silbersalz der Sicherheit wegen ein wenig grösser vorzuschreiben, wie zur völligen Fällung des angewandten Jodkaliums (als rein gedacht) erforderlich ist. Nun stehen sich die Atomgewichte von $KJ = 2074{,}86$ und $AgO + NO^5 = 2124{,}72$ einander so nahe wie 9,76 : 10, und muss also, wenn man beide Salze zu gleichen Gewichtsmengen in Lösung auf einander wirken lässt, nicht allein eine völlige Umsetzung derselben und Ausscheidung von Jodsilber stattfinden, sondern auch noch eine kleine Menge von dem salpetersaurem Silberoxyd übrig bleiben, und jedenfalls wenigstens so viel Chlorsilber mit ausgeschieden werden, als zur Constatirung desselben in dem gefällten Jodsilber mit Ammoniakliquor nöthig seyn würde. Für die qualitative Prüfung hält es Koster daher für völlig hinreichend, die Lösung von genau 0,3 Grm. Jodkalium mit genau 0,3 Grm. salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen und das dabei sich abscheidende Jodsilber nach Vorschrift der Pharmacopoe mit Ammoniakliquor auf Chlorsilber zu prüfen. Da aber diese Prüfungsweise 2 Filtrationen erforderlich macht und sie dadurch weitläufig wird, so hat Koster Versuche gemacht, die 0,3 Grm. Jodkalium in etwas Ammoniakliquor aufzulösen, die Flüssigkeit mit der Lösung von 0,3 Grm. salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen und in der von dem gefälltem Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit das von etwa vorhanden gewesenem Chlorkalium entstandene und von dem Ammoniak aufgelöst erhaltene Chlorsilber durch Uebersättigen mit Salpetersäure zum Vorschein zu bringen, und er hat auf diese Weise dem reinen Jodkalium absichtlich zugesetzte geringe Mengen von Chlorkalium stets constatiren können. — Nach den vom Ref. eingefügten Atomzahlen wird übrigens doch wohl nur ein richtiges Resultat zu erzielen seyn, wenn man 0,3 KJ nicht mit 0,3 sondern mit 0,31 bis 0,33 $AgO + NO^5$ wie angeführt behandelt.

Kali sulphuricum. Nach Sonstadt (Polyt. Centralblatt 1872 S. 1496) ist das meiste *schwefelsaure Kali* des (englischen?) Handels ein der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{Na}\ddot{S}$ entsprechendes Doppelsalz, und kann man es von dem schwefelsauren Natron leicht befreien, wenn man es in der gerade nöthigen Menge von *siedendem* Was-

ser auflöst und die Lösung mit einer dem Gehalt an schwefelsauren Natron äquivalenten Menge (z. B. auf 664 Gewichtstheile jenes Doppelsalzes 149 Theile) Chlorkalium in kleinen Mengen nach einander versetzt. Das Chlorkalium setzt sich dann mit dem schwefelsaurem Natron gerade auf um in Chlornatrium und in schwefelsaures Kali, welches letztere sich dann zugleich mit dem schon vorhandenen 3 Atomen in dem Maasse als ein krystallinisches Pulver abscheidet, als sich das Chlorkalium auflöst. Durch wiederholtes Verdunsten erhält man noch mehr schwefelsaures Kali, bis die Lauge von dem Chlornatrium gesättigt ist, so dass man durch weiteres Verdunsten nun dieses Salz mit einer geringen Menge von dem ursprünglich angewandten und etwa unzersetzt gebliebenen Doppelsalz verunreinigt bekommt. Treibt man das Verdunsten aber nicht ganz bis zu diesem Grade und wäscht man das abgeschiedene schwefelsaure Kali sorgfältig aus, so ist dasselbe vollkommen rein.

Es ist klar, dass man auf diesem Wege auch kleinere Mengen von schwefelsaurem Natron aus dem schwefelsauren Kali entfernen kann, wenn man die Menge kennt und nach ihr den Zusatz von Chlorkalium äquilibrirt.

Kali chromicum. Mohr (Zeitschrift für analytische Chemie XI,278) sucht nachzuweisen, dass das gelbe *einfach chromsaure Kali* = $\dot{K}\dddot{Cr}$ als ein *basisches* und das schön rothe *zweifach chromsaure Kali* $\dot{K}\dddot{Cr}^2$ als ein *neutrales* Salz angesehen werden müsse, und er bringt dafür die folgenden Beweise vor:

Das einfach chromsaure Kali reagirt alkalisch, das zweifach chromsaure Kali dagegen neutral.

Das einfach chromsaure Kali nimmt Kohlensäure auf und verwandelt sich damit in kohlensaures und in zweifach-chromsaures Kali, die Chromsäure ist also eine schwache Säure, aber um so viel stärker wie Kohlensäure, dass sie durch diese nur zur Hälfte aus ihrem Salzen mit fixen Alkalien verdrängt wird.

Das einfach chromsaure Kali ist mit einfach-schwefelsaurem Kali isomorph, aber nicht auch das zweifach chromsaure Kali mit dem zweifach schwefelsauren Kali, weil ersteres wasserfrei ist und das letztere 1 Atom Wasser enthält.

Das zweifach chromsaure Kali zersetzt Jodkalium nicht, während dieses durch freie Chromsäure sogleich erfolgt, Daher färbt sich eine mit zweifach-chromsaurem Kali versetzte Lösuug von Jodkalium nicht durch Stärkekleister, aber sogleich, wenn man noch ein wenig Essigsäure zufügt.

Unterwirft man gleiche Gewichtstheile von einfach chromsaurem Kali und Salmiak mit Wasser der Destilation, so geht mit letzterem Ammoniak über, während die rückständige Flüssigkeit die rothe Farbe von zweifach-chromsaurem Kali bekommt.

Die angeführten Formeln für beide chromsaure Salze bleiben übriges dadurch ganz unberührt.

Kali chlorinicum. Das *chlorsaure Kali* kommt nach Godeffroy (Zeitschrift des allgemein Oesterr. Apotheker-Vereins XI,297) gegenwärtig in zwei Formen in den Handel, nämlich wie sonst in *Krystallen* und nun auch als *Pulver*.

Er hat beide Sorten untersucht und gefunden, dass das krystallisirte chemich rein ist (aber doch wohl nicht immer?), das pulverförmige dagegen 2 Proc. Braunstein (!) enthält und darum sonderbarer Weise doch theurer bezahlt wird. Man erkennt diese Beimengung sehr leicht, wenn man das Salz schmilzt, indem es sich dann sehr bald schwarz färbt und nach dem vollständigen Glühen eine Masse liefert, die sich im Wasser nicht vollständig löst, sondern dabei ein braunschwarzes Pulver zurücklässt, welches sich in Salzsäure löst und dann alle Reactionen gibt, die von Mangan bekannt sind.

Diese Angabe scheint etwas auffällig; wäre der Braunstein wirklich als solcher beigemengt, so musste er schon direct beim Auflösen des Salzes zurückbleiben, und musste dasselbe auch beim Glühen übermangansaures Kali liefern. Wahrscheinlicher dürfte das Salz Manganchlorür oder ein anderes Mangansalz enthalten.

Eine sonderbare Verfälschung des chlorsauren Kali's hat Bruylants (Journ. de Pharmac. d'Anvers' XXVIII,500) bemerkt, nämlich mit 15 Proc. zweifach kohlensaurem Kali. Dasselbe war schon im Ansehen darin zu erkennen, und zeigte sich dann sicher durch seine alkalische Reaction und durch sein Aufbrausen mit Säuren. Sollte es nicht vielmehr zufällig hinein gekommen seyn?

Kali bitartaricum. Einen sogenannten Cremor Tartari (schon lange wohl nur pulverisirte Crystalli Tartari) hat Kennedy (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 258) im amerikanischen Handel zugleich mit Stärke und mit Ammoniak-Alaun verfälscht befunden. Veranlasst wurde die speciellere Prüfung darauf dadurch, dass das Präperat nicht allein entschieden sauer, sondern auch adstringirend schmeckte, dass es eine gelblich-weisse Farbe hatte und aussah, wie wenn es feucht gewesen und wieder getrocknet worden wäre.

Kohlensaures Kali entwickelte damit Kohlensäure und Ammoniakgas und die entstandene Lösung enthielt dann neutrales weinsaures und schwefelsaures Kali, während ein Rückstand blieb, der sich als ein Gemisch von kohlensaurem Kalk, Thonerdehydrat und Stärke erwies. (Kalilauge würde damit nur Ammoniak entwickelt und eine Lösung erzeugt haben, welche ausser den beiden Salzen auch die Thonerde aufgelöst enthielt, während der Rückstand dann nur aus Kalk und Stärke bestand).

Ammoniakliquor erzeugte damit einen Lösung von Tartarus ammoniatus und schwefelsaurem Kali, und einen ungelösten aus weinsaurem Kalk, Thonerdehyrat und Stärke gemengten Rückstand. Eine quantitative Bestimmung der fremden Körper ergab:

Weinsauren Kalk . .	5 bis 6 Proc.	
Stärke	8	„
Ammoniakalaun . . .	2	„ ,

so dass der Gehalt an wahren sauren weinsaurem Kali (Cremor Tartari) nur 84 bis 85 Proc. betrug.

Eine Verfälschung des Weinsteins mit Alaun ist übrigens schon früher (Jahresb. für 1854 S. 96) einmal dagewesen, aber damit und zugleich mit Stärke vielleich noch nicht.

Diese Stärke könnte auch wohl die Tapiocca granulata (Cassawa) betreffen, welche Ref. (Jahresb. für 1854 S. 96) mehrere Male zwischen Crystalli Tartari angetroffen hat, und welche dann beim Zerstossen als Pulver in den Cremor Tartari gelangte.

Der gefundene weinsaure Kalk dürfte aber wohl nicht als absichtlich zugesetzt betrachtet werden können, indem er sich ja natürlich immer in den Crystalli Tartari und dem daraus hergestelltem Pulver bis zu obiger Quantität vorfindet.

Wegen anderweitiger Verfälschungen des immer theurer gewordenen Weinsteins erinnert Ref. noch an die Mittheilungen im Jahresbericht für 1854 S. 96, für 1863 S. 100 und für 1865 S. 106.

Tartarus boraxatus in lamellis. Der *Boraxweinstein in Plättchen*, wie dieses Präparat in jüngster Zeit meist aus Fabriken geliefert wird, ist von Ficinus (Archiv der Pharmacie CCII, 22) untersucht und in Bezug auf die Vorschriften der Pharmacopoe ganz unrichtig gefunden worden. Die dazu vorliegende Probe rührte aus einer renommirten süddeutschen Fabrik her und zeigte sich schon dadurch verdächtig, dass sie an der Luft trocken blieb, sich schwer in Wasser löste, und Ficinus durchaus nicht im Stande war, das streng nach der Pharmacopoe bereitete Präparat in eine solche Plättchenform zu bringen. Bei der dann vorgenommenen Prüfung fand er, dass die Lösung des Fabrik-Präparats in Plättchen sowohl mit Weinsäure als auch mit Kali tartaricum einen Niederschlag von Weinstein gab, während eine Lösung des gesetzlich officinellen Boraxweinsteins denselben nur mit Weinsäure hervorbringt, und folgert Ficinus daraus, „dass das Fabrik-Product als ein Gemisch aus Boraxweinstein mit Borax bereitet, und solchem mit Borsäure nach dem französischen Codex dargestellten zu betrachten sey". — Dass das künstliche Präparat in Plättchen unrichtig beschaffen ist, folgt jedenfalls schon aus seiner Luftbeständigkeit und Schwerlöslichkeit, aber die von Ficinus davon angegebene Natur erscheint doch etwas unklar, was er auch selbst zu fühlen scheint, indem er seine Collegen auffordert, sich auch einmal damit zu beschäftigen.

In Betreff der in neuester Zeit sehr Mode gewordenen Darstellung mehrer Präparate in Plättchenform hält es Ficinus überhaupt für sehr fraglich, ob dieselbe wirklich eine practische Neuerung sey oder vielmehr zu den Spielereien gehöre? Die dafür ausgesprochene Anerkennung, dass die Präparate in der Plätt-

chenform ein schöneres Ansehen darböten, hat nach ihm keine Bedeutung, theils weil der Apotheker sie in dieser Form nicht abgebe, sondern nur die Mühe des Zerreibens davon habe, und theils weil diese Plättchenform keinen Beweis der Reinheit und richtigen Beschaffenheit gewähre, wofür der vorstehende Boraxweinstein ein Beispiel darbiete.

Liquor Kali arsenicosi. Ein Ungenannter (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 185) glaubt in der Vorschrift der Pharmacopoea germanica zu den *Fowler*'schen *Tropfen* einen erheblichen und anscheinend dem Druck nicht zur Last fallenden Fehler entdeckt zu haben. Die Vorschrift lautet nämlich kurz so: dass man 1 Theil arseniger Säure und 1 Th. reines kohlensaures Kali mit 1 Th. Wasser bis zur klaren Lösung erhitzen, diese mit 40 Theilen Wasser vermischen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten gerade mit noch so viel Wasser verdünnen soll, dass sie genau 90 Theile beträgt. Der Ungenannte meint nun, dass zur Lösung der beiden ersten Ingredienzen nicht 1 Theil, sondern 10 Theile Wasser hätten vorgeschrieben werden müssen, weil das Gewicht der ganzen Flüssigkeit nach Zusatz von 80 Theilen Wasser gerade 90 Theile betragen solle. Darin kann der Pharmacopoe jedoch keineswegs ein Vorwurf gemacht werden, zumal sie gar nicht von 80 Theilen Wasser spricht; im Gegentheil wird durch das wenige Wasser die Vereinigung und Lösung der arsenigen Säure ausserordentlich befördert (Jahresb. für 1865 S. 98). Eher könnte man es nicht zweckmässig finden, dass man den sonst allgemein üblichen Zusatz von Spiritus Lavandulae compositus weglässt, indem derselbe, wenn er auch für die Wirkung nichts beiträgt, durch Farbe, Geruch und Geschmack mehr Vertrauen bei den Patienten erweckt, aus welchem Grunde ihn ja auch Fowler selbst zweckmässig fand und machen liess.

Natrium. Natrium.

Natron sulphovinicum. Das *schwefelweinsaure Natron* (Jahresb. für 1872 S. 296) bereitet Dubois (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVI, 445) auf die sinnreiche Weise, dass er das in bekannter Art zur Erzeugung von Schwefelweinsäure aus Alkohol und Schwefelsäure hergestellte und sowohl jene wie diese Säure enthaltende Gemisch nach dem Erkalten mit mehr Alkohol verdünnt und direct mit reinem pulverisirten kohlensauren Natron bis zum Ueberschuss behandelt und nach einiger Ruhe filtrirt; dieser Ueberschuss von kohlensaurem Natron als auch das aus der unverändert gebliebenen Schwefelsäure erzeugte schwefelsaure Natron scheiden sich beide, wenn der Alkohol stark genug und hinreichend vorhanden ist, völlig ab, während das schwefelweinsaure Natron in der Lösung bleibt, so dass diese, von jenem Salzgemenge abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen, beim Verdunsten sogleich ein reines Präparat liefert, und sollten die letzten Krystalle aus der

Mutterlauge auch etwas gefärbt seyn, so werden sie durch Umkrystallisiren farblos, wenn man die Lösung bis zu einem spec. Gewicht von 1,35 verdunstet.

Bei der gewöhnlichen Darstellung durch Verwandeln des Gemisches in schwefelweinsauren Baryt und Zersetzen desselben durch kohlensaures oder schwefelsaures Natron kann leicht etwas von dem giftigen Barytsalz unzersetzt und dem schwefelweinsauren Natron beigemischt bleiben.

Natron hyposulphurosum = $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}}$. Von diesem Salz gibt die Pharmacopoe germanica an, dass ein Gewichtstheil desselben und 1 Gewichtstheil Jod mit Wasser eine farblose und neutrale Lösung geben soll, worin aber nach Wolfrum (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 4) ein Irrthum besteht, indem dieses Resultat nur zu erreichen sey, wenn man 1 Theil Jod und 2 Theile unterschwefligsaures Natron in Wasser löse.

Bekanntlich hat man dieses Salz unter dem Namen *Antichlor* (Jahresb. für 1845 S. 202) allgemein angewandt, um damit aus den durch Chlor gebleichten Gegenständen (Papier, Gewebe etc.) einen Rückhalt an Chlor und damit den Geruch nach demselben zu entfernen. Schuchardt (Chemisches Centralblatt 3 F. IV, 470) macht nun auf die Nachtheile aufmerksam, welche das unterschwefligsaure Natron dabei ausübt. Es wird nämlich dadurch schädlich, dass es höchst fein zertheilten gelblich weissen Schwefel ausscheidet, der sich in der Papiermasse, den Geweben etc. so festsetzt, dass er durch Waschen mit Wasser nicht völlig daraus wegzubringen ist, und welcher sich nachher auf Kosten des Sauerstoffs der Luft allmälig bis zur Schwefelsäure oxydirt, welche nun auf jene Gegenstände so zerstörend einwirkt, dass sie brüchig etc. werden, und auch die Schriftzüge mit Eisentinte auf einem damit behandelten Schreibpapier verbleichen. Schuchardt hat nun gefunden, dass das

Natron bisulphurosum = $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}}^2$ einerseits diese Uebelstände nicht besitzt und andererseits dieselben Dienste leistet, wie das unterschwefligsaure Natron, und selbst noch weit vortheilhafter ist, wie das *neutrale schwefligsaure Natron*, welches man bereits statt des unterschwefligsauren Salzes anzuwenden angefangen hat, weil es doppelt so viele schweflige Säure zur Concurrenz bringt. Schuchardt ist in der Lage, das *zweifach-schwefligsaure Natron* mit 50 Proc. schwefliger Säure in Gestalt eines weissen trocknen Salzes in den grössten Mengen und zu einem so niedrigen Preise zu liefern, dass sich dadurch die Anwendung von $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}}$ und von $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{S}}$ als ganz unvortheilhaft herausgestellt hat (Vergl. auch Schering in „Buchn. N. Repert. XXII, 314).

Liquor Natri chlorati. Die neue Vorschrift zur Bereitung dieses Liquors in der Pharmacopoea germanica ist von Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 401) in folgender Art kritisirt worden:

„Wird die genau nach Vorschrift der Pharmacopoe dargestellte kalte Chlorkalk — Mischung mit der kalten Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, so entsteht eine breiige Masse, welche erst nach 2tägigem ruhigen Stehen eine eben nicht grosse Schicht einer klaren Flüssigkeit über einem reichlichen Bodensatz absondert. Das Quantum der Flüssigkeit in der Mischung beträgt überhaupt höchstens 180 Theile, während das nach 2tägigem Stehen gesammelte Decanthat kaum 100 Theile ausmacht, und es enthält bei Verarbeitung eines 25procentigen Chlorkalks circa 2,78 Proc. wirksames Chlor, oder 1000 Theile der Flüssigkeit enthalten 27,8 Theile Chlor. Nun fordert die Pharmacopoe von dem fertigen Liquor, dass er in 1000 Theilen mindestens 5 Theile wirksames Chlor enthalten soll. Diese letzte Forderung muss wohl als eine richtige angenommen werden, da auch der Chlorgehalt in diesem Präparat nach anderen Pharmacopoeen ungefähr 1 Procent beträgt. Die französische Pharmacopoe hat z. B. eine 1procentige Chlornatron-Flüssigkeit recipirt. Es liegt also auf der Hand, dass der Verfasser der Vorschrift unserer Pharmacopoe einen Rechnenfehler machte, indem er zur Lösung des kohlensauren Natrons nicht 50, sondern 500 Theile Wasser verwendet wissen wollte. Hier an dieser Stelle wäre also der Text der Pharmacopoe zu verändern. Dann resultiren etwa 600 Theile Decanthat mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,8 Procent oder 8,0 Promille wirksamen Chlors". (Ein Weiteres über diesen Liquor von Höpner findet sich nachher im Artikel „Calcaria chlorata" mitgetheilt.

Lithium. Lithium.

Lithion carbonicum. Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XXII, 126) erklärt die Angabe der Pharmacopoea germanica für unrichtig, nach welcher das *kohlensaure Lithion* in Alkohol löslich sey, während es sich doch gar nicht darin löse. Aber hier liegt offenbar ein Missverständniss des Textes der Pharmacopoe auf Wittsteins Seite vor, denn dieselbe versteht dabei nicht das kohlensaure Lithion, sondern den Rückstand, welchen dasselbe liefert, wenn man es in Salzsäure löst und die Lösung verdunstet, also Chlorlithium, und ist dieses gewiss nicht allein in Alkohol, sondern auch, wie die Pharmacopoe fordert, in einer Mischung von Alkohol und Aether zu gleichen Theilen löslich. Dagegen hat Wittstein wohl Recht in der Angabe, dass das kohlensaure Lithion 120 Theile Wasser zur Lösung bedürfe, während die Pharmacopoe sagt, dass es sich nicht in *weniger* als 100 Theilen Wasser lösen dürfe.

Als Schlagdenhaufen (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XVIII, 37) zum Studium der Lithiumsalze aus verchiedenen Quellen kohlensaures Lithion bezog, zeigten die erhaltenen Proben nicht allein eine verschiedene äussere Beschaffenheit, sondern sie stellten auch bei der Prüfung verschiedene Beimischungen und selbst Verfälschungen, namentlich einen Gehalt von 3,7 Proc. Chlornatrium, 3,5 Proc. schwefelsaures Kali und 6,5 Proc. Milchzucker heraus. Die beiden ersteren Salze lösen sich daraus sehr leicht in Wasser und geben sich dann durch salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium sicher zu erkennen. Aber während sie wohl durch eine nachlässige Bereitung hingenommen seyn werden, erscheint der Milchzucker doch gewiss als eine absichtliche Verfälschung, die man schon dadurch erkennt, dass das Präparat beim Glühen mit dem Geruch nach Caramel verkohlt.

Ammonium. Ammonium.

Wittstein (Archiv der Pharmacie CCIII, 397) weist jetzt entschiedener nach, wie 1853 in seiner „Viertelsjahreschrift II, 111", dass die von Einbrodt zur Nachweisung von *freiem* Ammoniak empfohlene Lösung von Quecksilberchlorid nicht allein ein so empfindliches Reagens darauf ist, um noch $^1/_{5000000}$ davon constatiren zu können, sondern dass sie auch in der Empfindlichkeit und Sicherheit das sogenannte Nessler'sche Reagens, eine mit Kali oder Natron stark alkalisch gemachte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium (Jahresb. für 1871 S. 263), noch weit übertrifft, und dieses Reagens also völlig entbehrlich macht.

Die Reaction mit Quecksilberchlorid beruht natürlich auf der Erzeugung des weissen Quecksilberpräcipitats (Mercurius praecipitatus albus) = $HgCl + HgNH^2$, und ist sie wohl nur deswegen wenig beachtet geblieben und vergessen worden, weil man den weissen Präcipitat als in 600 Theilen Wasser löslich bezeichnet (was vielleicht für dem ursprünglich officinellen ganz anders zusammengesetzten weissen Präcipitat richtig sein mag und arglos den jetzt officinellen durch obige Formel ausgedrückten beigelegt wurde), während man nach den früheren, anscheinend nicht allgemeiner bekannt gewordenen Versuchen von Wittstein den gegenwärtig officinellen Präcipitat doch schon lange als in Wasser so gut wie völlig unlöslich hätte ansehen können.

Schon damals hatte Wittstein bemerkt, dass die Reaction des Quecksilberchlorids auf freies Ammoniak in gewissen Fällen ihren Dienst versagen könnte, namentlich bei Gegenwart von alkalischen Jodüren, worüber er jetzt die folgende präcisere Erklärung gibt: die anfangs entstandene Doppelverbindung von Jodkalium und Quecksilberjodid wird durch das frei gemachte Ammoniak wieder zersetzt und Quecksilberjodid ausgeschieden, in concentrirter Lösung als rother oder gelbrother Niederschlag, in verdünnter Lösung dagegen so fein zertheilt, dass nur eine mehr oder weniger intensive Färbung eintritt.

Will man sich von der ungleichen Empfindlichkeit der Quecksilberchloridlösung und des Nessler'schen Reagens einfache und klare Kenntniss verschaffen, so bringe man zu 100 C. C. Wasser in einem Becherglase 1 Tropfen Salmiaklösung, darauf (zum Freimachen des Ammoniaks) 1 Tropfen Kalilauge und nun 1 Tropfen Quecksilberchloridlösung, und daneben in einem anderen Becherglase zu 100 C. C. Wasser 1 Tropfen Salmiaklösung und darauf 5 Tropfen des Nessler'schen Reagens (welches das das Ammoniak freimachende Alkali schon enthält): in dem ersten Glase wird man dann eine deutliche weisse Opalescenz wahrnehmen, während in dem zweiten Glase weder Trübung noch Färbung eintritt, selbst wenn man von dem Nessler'schen Reagenz noch mehr zutröpfelt.

Ref. stellt den Versuch mit der Quecksilberchloridlösung schon lange in der Art an, dass er die auf *freies* Ammoniak zu prüfende Flüssigkeit, z. B. destillirtes Wasser, in ein cylindrisches Gefäss giesst, dasselbe ganz ruhig stellt und nun 1 oder 2 Tropfen Sublimatlösung vorsichtig in die Mite der Oberfläche fallen lässt: Der eine oder die 2 Tropfen sinken dann wegen ihrer specifischen Schwere langsam in der Flüssigkeit schlangenförmig nieder, rings um sich den weissen Präcipitat erzeugend, der dann in dieser Schlangenform perspectivisch weit sichtbarer wird, als wenn man die Flüssigkeit mit der Quscksilberchloridlösung durchmischt.

Wie auch der Kupfervitriol ein ausgezeichnet empfindliches Reagens auf freies Ammoniak ist, namentlich beim gelinden Erwärmen, wurde im Jahresberichte für 1871 S. 263 nach Moddermann erörtert.

Brometum ammonicum s. *Ammonium bromatum* = NH^4Br. Für die Bereitung des *Bromammoniums* empfiehlt Rice (American Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 250) das folgende Verfahren:

Man löst einerseits 120 Theile Bromkalium in 180 Theilen reinem heissem Wasser und anderseits 90 Theile schwefelsaures Ammoniumoxyd in reinem heissen Wasser, vermischt beide Lösungen mit einander und nach dem Erkalten mit 45 Theilen Alkohol, lässt 24 Stunden lang ruhig stehen, filtrirt die Flüssigkeit von dem schwefelsauren Kali ab, wäscht dasselbe ein wenig mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 4 Theilen Wasser nach, und verdunstet das Filtrat zum Krystallisiren. Das krystallisirte Salz wird dann auf Löschpapier, welches auf einen porösen Ziegelstein ausgebreitet worden, getrocknet.

Bei Bereitung grösserer Mengen pflegt das zuerst anschiessende Bromkalium noch etwas schwefelsaures Kali zu enthalten, zu dessen Entfernung man es in wenig kaltem Wasser wieder lösen und von dem dabei zurückbleibenden schwefelsauren Kali abfiltriren muss, um die Flüssigkeit der zu krystallisirenden Hauptflüssigkeit wieder zuzusetzen.

Die Vorschrift fordert von dem schwefelsauren Ammoniumoxyd, wenn wir es krystallisirt anwenden, etwa 10 Theile mehr, als zur geraden Umsetzung in Bromammonium und schwefelsaures Kali nöthig wäre, offenbar aus dem Grunde, dass alles Bromkalium völlig umgesetzt werde, was sonst mit in das Bromammonium übergehen würde. Dieser Ueberschuss ist gerade nicht nachtheilig, weil das schwefelsaure Ammoniumoxyd in Alkohol auch nicht löslich ist, aber man wird ihn ohne Nachtheil um wenigstens 5 Theile vermindern können.

Uebrigens scheint das weit einfachere Verfahren zur Bereitung des Bromammoniums von Castelhaz (Jahresb. für 1870 S. 291) noch nicht allgemein bekannt zu seyn, man würde es sonst sicher der obigen viel weitläufigeren und kostspieligeren Methode vorziehen, zumal man dabei mit gar keinen fremden Salzen in Berührung kommt und ohne Weiteres nur eine reines Salz erhalten kann. Unbekannt ist das Verfahren von Castelhaz jedoch in Amerika nicht mehr, indem es selbst in die „Pharmacopoea of the United States 1883 p. 83" vorgeschrieben worden ist.

Liquor Ammonii caustici. Ueber das Verhalten einer verdünnten Lösung von Ammoniakgas in Wasser (mithin auch des officinellen Ammoniakliquors) beim Destilliren, natürlich mit stark abgekühlter Vorlage, hat Wanklyn (Pharmaceut. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 543) sehr genaue Versuche angestellt und gefunden dass, wenn davon $^{1}/_{20}$ übergegangen ist, darin $^{48}/_{100}$ von dem Ammoniak enthalten sind, welches in dem angewandten Liquor vorhanden war. Das folgende $^{1}/_{20}$ enthält $^{25}/_{100}$ und das dritte $^{1}/_{20}$ nur $^{13}/_{100}$ von dem ursprünglichen Gehalt an Ammoniak. Ob die restirenden $^{14}/_{100}$ sich dann auch noch weiter für allemal $^{1}/_{20}$ in gleicher Progression halbiren, ist nicht angegeben worden.

Calcium. Calcium.

Calcaria sulphurica. Erlenmeyer (Buchn. N. Repert. XXII, 482) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass sich der *Gyps* in weit grösserer Menge in Wasser löst, wenn er durch Erhitzen auf + 120 bis 130° auf ein constantes Gewicht gebracht worden ist (worauf er aber nach Scott — Jahresb. für 1872, S. 302 — immer noch eine gewisse Menge Wasser enthalten dürfte), als in seinem mit 2HO krystallisirten Zustande. Er machte diese Beobachtung, als er den in obiger Weise entwässerten Gyps mit der 50fachen Menge Wasser 10 Minuten lang geschüttelt und die entstandene Lösung nun abfiltrirt hatte, indem sich dann aus dieser klaren Lösung bald Krystalle von Gyps ausschieden, welche dann allmälig so zunahmen, dass die Lösung gleich nach dem Abfiltriren 1,22, nach 10 Minuten 0,59, nach 2 Tagen 0,26 und nach 14 Tagen nur noch 0,2 Proc. Gyps aufgelöst enthielt, und zwar bei Temperaturen von + 20 bis 22°.

Calcaria phosphorica. Das Verhalten einer Lösung von phosphorsaurem Natron gegen Chlorcalcium in *stark verdünnter* Lösung ist von Reichardt (Archiv der Pharmacie CCII, 236) genauer erforscht worden:

Setzt man die erstere Lösung allmälig zu der letzteren, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der sich anfangs beim Umrühren immer wieder auflöst (nach Reichardt's Meinung durch Kohlensäure in der Flüssigkeit), bis er nach einem gewissen Zusatz permanent ist; leitet man nun aber sogleich Kohlensäuregas unter Umrühren hinein, so löst er sich auf und kommt durch einen neuen Zusatz von phosphorsaurem Natron wieder zum Vorschein, und man kann dieses Auflösen und Wiederauscheiden in genannter Art dann noch einige Male wiederholen, bis endlich eine bleibende Krystallisation eintritt, bei der sich immer rascher nach einander glänzende und flitternde Krystalle ausscheiden, die unter einem Mikroscope als wohl ausgebildete schiefe rhombische Tafeln oder Bruchstücke davon erscheinen, sich leicht sammeln, waschen und trocknen lassen. Die Krystalle wurden bei der Analyse nach der Formel $\dot{Ca}^2\dot{\bar{H}}\ddot{\bar{P}} + {}_4\bar{H}O$ zusammengesetzt gefunden.

Diese krystallisirte Verbindung setzt sich, wenn man sie in einem geschlossenen Gefässe mit reinem und völlig luftfreiem kaltem Wasser unter häufigem Durchschütteln in Berührung lässt, zu 2 neuen Verbindungen um, nämlich zu $\dot{Ca}^4\ddot{\bar{P}}^3$, welche sich auflöst, und zu $(\dot{Ca}^3\ddot{\bar{P}}) + (\dot{Ca}^2\dot{\bar{H}}\ddot{\bar{P}}) + 3\bar{H}O$, welche ungelöst bleibt.

Calcaria chlorata. Ueber die Natur des *Chlorkalks* hat Göpner (Polytechn. Journal CCIX, 204) eine Reihe von Versuchen angestellt und dabei Resultate erhalten, welche mit denen von Kolb (Jahresb. für 1868 S. 214 und für 1872 S. 306) theils übereinstimmen, theils aber auch sehr wesentlich abweichen.

Wie einst schon Welther etc. und jüngst wieder der eben genannte Kolb, nimmt auch Göpner an, dass bei der Absorption des Chlorgases von dem Kalkhydrat keine andere chemische Reaction erfolge, als eine directe Vereinigung des Chlors mit dem Calciumoxyde, aber während Kolb dem Kalkhydrat das Wasseratom gebunden belässt, und folglich für den eigentlich bleichend wirkenden Bestandtheil des trocknen Chlorkalks die Formel $Ca\dot{\bar{H}} + \bar{C}l$ aufstellt, nimmt Göpner an, dass das Wasseratom ausgeschieden werde, und jener wesentliche Bestandtheil des Chlorkalks mit der Formel $\dot{Ca} + \bar{C}l$ oder verdoppelt mit $\dot{Ca}^2 + 2\bar{C}l$ ausgedrückt werden müsse. Aber Göpner geht noch weiter, indem er beweisen zu können glaubt, dass dieser wesentliche Bestandtheil auch beim Anrühren des Chlorkalks mit Wasser seine Natur beibehalte, und Kohlensäure sowohl aus dem trocknen Chlorkalk als auch nach seinem Anrühren mit Wasser nur

freies Chlor abscheide, während Kolb, gestützt auf seine Erfahrungen, dass der trockne Chlorkalk mit Kohlensäure allerdings freies Chlor, nach dem Anrühren mit Wasser aber unterchlorige Säure abgibt, anzunehmen sich berechtigt glaubte, dass bei dem Anrühren mit Wasser allemal $2(\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\text{Ħ}}+\text{Ɛl})$ umgesetzt würden in Chlorcalcium ($\mathrm{Ca}\text{Ɛl}$) und in unterchlorigsaure Kalkerde ($\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\text{Ɛl}}$) — welche beiden Salze bekanntlich in der letzteren Zeit bis auf Kolb als schon fertig erzeugt neben einander im Chorkalk enthalten angenommen wurden —, und dass folglich die Kohlensäure dann nur unterchlorige Säure ausscheiden könne, weil sie aus dem Chlorcalcium keine Salzsäure zu erzeugen vermöge, die sich mit der unterchlorigen Säure in Wasser und freies Chlor verwandele, was dagegen mit stärkeren Säuren der Fall sey.

Dass Chlorcalcium und Kalkhydrat im fabrikmässig bereiteten Chlorkalk vorkommen, stellt Göpner keineswegs in Abrede, aber er glaubt beweisen zu können, dass das Chlorcalcium in gar keinem Zusammenhange mit dem $\dot{\mathrm{Ca}}+\mathrm{Cl}$ stehe, weder in Rücksicht auf seine Quantität noch auf seine Erzeugung, und dass das Kalkhydrat nur eine unvollendete Sättigung mit Chlor ausweise.

Wasserfreier kaustischer Kalk bindet bekanntlich kein Chlorgas oder wenn man ihn, was hier aber gar nicht in Betracht kommt, damit erhitzt, so gibt er damit Chlorcalcium und Sauerstoffgas. Löscht man ihn dagegen mit Wasser zu trocknem Hydrat, so bindet er das Chlorgas zu $\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\text{Ħ}}+\text{Ɛl}$ oder $\dot{\mathrm{Ca}}+\text{Ɛl}$ und gibt Chorkalk, aber auch nur dann, wenn das Hydrat ein wenig Wasser mehr enthält, als der Formel $\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\text{Ħ}}$ entspricht, nach Tschigianjanz, Fricke & Reimer (Jahresb. für 1869 S. 254) selbst nur 0,4 Proc.; nach einer Mittheilung von Dr. Rose in Schöningen schätzt Göpner die vortheilhafte Quantität aber auf etwa 8 Procent, so dass darüber verschiedene Ansichten herrschen, die aber weniger die Natur des Chlorkalks berühren. Die 8 Procent Wasser erscheinen übrigens nicht wahrscheinlich.

Die Entstehung des in sehr wechselnden Mengen im Chlorkalk vorkommenden und daher ihm eigentlich nicht angehörigen Chlorcalciums ist nach Göpner nur von 2 Nebenumständen abhängig, nämlich a) von der Salzsäure, welche dem Chlorgase mitfolge, welches zur Sättigung des Kalkhydrats entwickelt werde und mit diesem dann Wasser und Chlorcalcium erzeugen müsse und b) von dem feuchten kohlensauren Kalk, welcher theils in dem gewöhnlich angewandten Kalk schon enthalten war und theils durch die Kohlensäure, welche sowohl bei der Bearbeitung des Kalks zu Hydrat etc. der Luft entnommen als auch zugleich mit dem Chlor aus den dem Braunstein meist beigemischten Carbonaten entwickelt wird, erzeugt wurde und von dem sich Göpner durch einen besonderen Versuch überzeugte, dass er durch Chlor keinen bleichenden Chorkalk bildet, sondern sich unter Austreiben der Kohlensäure in Chlorcalcium und in freie unterchlorige Säure umsetzt. Diese Quellen für den Gehalt an Chlorcalcium im Chlor-

kalk erscheinen völlig gerechtfertigt, aber sie sind doch nur nebensachlich und völlig unabhängig von der Bildung der bleichenden Verbindung im Chlorkalk; sie können mit Vortheil für den Chlorkalk vermieden oder wenigstens auf ein Minimum reducirt werden, jedoch selbst bei kleinen Mengen mit solchen Schwierigkeiten und Umständen, dass der Chlorkalk, wenn man sie bei dessen Fabrikation im Grossen möglichst beseitigen wollte, ungleich theurer werden würde, und da man sie bei derselben wohl kaum berücksichtigt, so muss das Product der Fabriken auch grössere und kleinere Mengen von Chlorcalcium enthalten und seinen Werth entsprechend vermindern. Bei einem sehr sorglos fabricirten Chlorkalk kann der Gehalt an dem auf diese Weisen erzeugten Chlorcalcium so gross werden, dass er bekanntlich leicht feucht wird und sich selbst in eine schmierige Masse verwandelt und zwar durch Anziehen von Wasser durch dasselbe. Von der Gegenwart dieses additionell erzeugten Chlorcalciums kann man sich leicht überzeugen, wenn man einerseits den gesammten Gehalt an Chlor im Chlorkalk durch salpetersaures Silberoxyd und anderseits den Gehalt an sogenannten activen Chlor in denselben nach einer der bekannten Methoden bestimmt; man wird im ersteren Falle eine weit grössere Menge erhalten als im letzteren, und was im ersteren Falle mehr, als im letzteren erhalten wird, muss auf additionelles Chlorcalcium berechnet werden.

Dieses Chlorcalcium erklärt nun Göpner als die mechanische Ursache der lange bekannten Thatsache, dass das vorhandene (von Salzsäure und Kohlensäure nicht in Anspruch genommene) Kalkhydrat seiner ganzen Menge nach durch Chlor nicht in die bleichende Verbindung verwandelt werden kann, indem es mit vorhandenem Wasser eine dicke Masse und diese um die Kalkhydrat-Partikelchen gleichsam, wie sich Göpner ausdrückt, ein Mauerwerk bilde, durch welches das Chlor nicht auf das eingeschlossene Kalkhydrat einzuwirken vermöge. Dass hierbei nur ein *mechanisches* Hinderniss vorliegt, darin wird wohl Jeder mit Göpner einverstanden seyn, indem man ein *chemisches* Hinderniss dabei nicht einsehen kann, denn die Annahmen von Bolley (Jahresb. für 1859 S. 87), dass sich nur die Hälfte, und von Kolb (am angef. O.), dass sich nur $^2/_3$ des Kalkhydrats in die wahre bleichende Verbindung verwandeln liessen, würden eine Art chemischer Verbindung zwischen derselben und dem ungesättigten Kalkhydrat voraussetzen, wie sie z. B. Fresenius (Jahresb. für 1861 S. 98) erkannt zu haben glaubte, und widerlegen sich dieselben dadurch schon von selbst, dass hier alles darauf ankommt, wie viel Chlor man dem Kalkhydrat überhaupt zuführt und unter welchen Verhältnissen diese Zuführung bis zur Sättigung geschieht, ob man also das Kalkhydrat möglichst staubförmig zertheilt und dünn ausbreitet, ob man es gar nicht einmal oder mehr oder weniger häufig umwendet und mischend durchrührt etc. Je nach diesen Umständen hat man bekanntlich das Verhältniss zwischen dem ungesättigten Kalkhydrat und der

bleichenden Verbindung ausserordentlich variirend gefunden, ohne sicher ein bestimmtes und wahrscheinliches Atomverhältniss zwischen denselben nachweisen zu können. Auch hat Göpner selbst und auf seine Veranlassung auch Ebell durch sorgfältige Versuche im Kleinen erwiesen, dass man z. B. durch Zerreiben des direct gesättigten Produts und neues Behandeln desselben mit Chlor die Menge der bleichenden Verbindung darin erheblich vermehren, offenbar aber wegen des erwähnten mechanischen Hindernisses das Kalkhydrat vielleicht nie ganz in dieselbe überführen kann. Denn als Göpner ein direct gesättigtes Product, welches 36,88 Procent actives Chlor enthielt, wiederholt zerrieb und aufs Neue dem Einfluss von Chlor aussetzte, vermochte er es, als erzielbares Maximum, nur auf 39,72 Proc. actives Chlor zu bringen. — Zur Bestimmung desselben wandte Göpner hier ammoniakalisches Eisensalz an, was wohl schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak seyn soll, womit man jedoch (Jahresb. für 1872 S. 255) keine genauen Ermittelungen machen kann. — Ob nun aber das zufällige Chlorcalcium das alleinige Hinderniss einer völligen Sättigung des Kalkhydrats mit Chlor ist, lässt Ref. dahin gestellt seyn, wenigstens betrifft es aber wohl ein wesentliches.

Durch die Versuche von Kolb und von Göpner können wir es nun wohl als entschieden betrachten, dass die Verbindung $\dot{C}a\overline{H}+\overline{C}l$ oder nach Letzteren = $\dot{C}a+\overline{C}l$ die eigentliche Bedeutung des trockenen Chlorkalks und ihr Procentgehalt den Werth desselben begründet, wie solches Welther und Andere schon früher annahmen. Daran schliesst nun aber die wichtige Frage, ob diese Verbindung bei dem Vermischen des Chlorkalks mit Wasser bestehen bleibt, wie Göpner behauptet, oder ob sich, wie Kolb angibt, 2 Atome davon in Chlorcalcium und unterchlorigsaure Kalkerde umsetzen, woraus gemengt man schon den trockenen Chlorkalk in letzterer Zeit bis auf Kolb betrachten zu müssen glaubte. Ist es in dieser Beziehung richtig, was Williamson (Jahresb. für 1845 S. 92) beim Barytwasser und Kolb (am angef. O.) ganz analog bei einer Kalkmilch unzweifelhaft nachgewiesen zu haben glauben, dass sich nämlich beide basischen Oxyde (da hier kein mechanisches Hinderniss vorliegt) durch hinreichendes Chlor ihrer ganzen Menge nach in Chlormetall und unterchlorigsaures Salz umsetzen, so sollte man kaum erwarten dürfen, dass sich das bei wenig Wasser erzeugte $\dot{C}a\overline{H}+\overline{C}l$ mit mehr Wasser ohne Umsetzung mit demselben behaupten könne. Kolb stützte seine Angabe auf die Erfahrung, dass der trockne Chlorkalk durch Kohlensäure nur *Chlor*, dagegen nach dem Anrühren mit Wasser *unterchlorige Säure* entwickele, und erschienen diese Motive auch so beweisend, dass erst nach einer factischen Nachweisung ihrer Unrichtigkeit eine andere Beurtheilung nur Aussicht auf Berücksichtigung haben könne, und glaubt jetzt Göpner die Unrichtigkeit jener Motive durch Folgendes demonstriren zu können:

Zuuächst versetzte er den Chlorkalk genau mit so vieler verdünnter Salzsäure, dass nur die darin angenommene unterchlorigsaure Kalkerde, aber noch nicht auch das durch deren Erzeugung bedingte Chlorcalcium, zersetzt werden konnte, dann in auf einander folgenden Versuchen in immer schwächeren Verhältniss, so dass zuletzt noch ein grosser Ueberschuss von Chorkalk vorhanden war, und nun unterwarf er die Mischung einer gelinden Destillation; das dabei Uebergehende wurde in destillirtem Wasser aufgefangen und dieses darauf der Schüttelprobe mit Quecksilber (S. 218 dieses Berichts) unterzogen, durch welche sich aber nur freies Chlor darin herausstellte. Mit verdünnter Schwefelsäure wurde dasselbe Resultat erhalten. — Ref. scheint dieser Versuch noch keinen vollgültigen Beweis für die Abwesenheit von unterchloriger Säure zu involviren, indem es doch wohl kaum möglich erscheint, in einem innigem Gemisch von Chlorcalcium und unterchloriger Kalkerde die Wirkung der Salzsäure nur so auf das letztere Salz zu beschränken, dass sich die dabei abscheidende unterchlorige Säure mit der Salzsäure nicht auch zugleich in Wasser und Chlor umsetze. Eben so dürfte man die Wirkung der Schwefelsäure auf nur ein der beiden Salze zu beschränken wohl nicht im Stande seyn.

Dann brachte Göpner den Chlorkalk in eine Röhre, liess Kohlensäuregas dadurch strömen, prüfte das durchgehende Gas und er vermochte darin durch die Schüttelprobe mit Quecksilber nur Chlor, aber keine unterchlorige Säure zu entdecken. — Dieser Versuch beweist nach Ansicht des Ref. aber wohl nur, was schon Kolb daraus folgerte, dass nämlich der trockene Chlorkalk nur erst $\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\mathrm{H}}+\text{Ȼl}$ oder nach Göpner $\dot{\mathrm{Ca}}+\text{Ȼl}$ enthält. Die Wirkung der Kohlensäure auf dem Chlorkalk fand Göpner um so langsamer und selbst nur äusserst langsam, je trockner derselbe, und so umgekehrt um so rascher und selbst bis zur Selbsterwärmung sich steigernd, je feuchter derselbe.

Abweichend verhielt sich eine filtrirte Lösung des Chorkalks beim Einleiten von Kohlensäuregas: es schied sich dabei nur langsam kohlensaurer Kalk ab, der sich bei weiterem Durchleiten wieder auflöste, und in dem austretenden Gasstrom konnte Göpner nur Chlor erkennen; wurde aber die Flüssigkeit dann bis zur Ausscheidung des durch die Kohlensäure gelösten Kalks erhitzt, der kohlensaure Kalk abfiltrirt und das Filtrat destillirt, so gab das Destillat bei der Schüttelprobe mit Quecksilber neben viel Chlor auch unterchlorige Säure zu erkennen, und zwar die letztere um so reichlicher, je länger die Kohlensäure hineingeleitet worden war, woraus folgt, dass die unterchlorige Säure nicht gleich anfangs, sondern erst später auftritt, und sucht Göpner ihr Erscheinen mit der Annahme zu erklären, dass sie erst secundär durch die bereits oben (S. 237) angeführte Reaction des Chlors auf feuchten kohlensauren Kalk erzeugt worden sey, und erkennt er daher als unmittelbares Product der Wirkung der

Kohlensäure auf Chlorkalk nur Chlor an. — Das Resultat dieses Versuchs steht wiederum mit der Annahme in Uebereinstimmung, dass der bleichende Bestandtheil im Chlorkalk nur die Verbindung $\dot{Ca}+\bar{Cl}$ oder $\dot{Ca}\dot{H}+\bar{Cl}$ ist, er scheint aber auch auszuweisen, dass sich dieselbe beim Anrühren mit Wasser nicht *sogleich* in Chlorcalcium und unterchlorigsaure Kalkerde verwandele, sondern dazu eine gewisse Zeit bedürfe, und dürfte es daher zur völligen Erschöpfung des Gegenstandes noch erforderlich seyn zu erforschen, ob überhaupt jene Umsetzung erfolgt und in wie vieler Zeit. Denn dass sie gar nicht stattfindet, ist wohl kaum denkbar.

Indem es nun Göpner als völlig constatirt betrachtet, dass das eigentliche Wesen des Chlorkalks die Verbindung $\dot{Ca}+\bar{Cl}$ ist, bleibt es ihm nur räthselhaft, warum der Chlorkalk einen von reinem Chlor bestimmt abweichenden Geruch besitze, den man nach seinen Resultaten aus einer geringen Beimischung von unterchloriger Säure nicht mehr erklären könne. Er glaubt die Ursache davon jedoch in der Erfahrung suchen zu müssen, nach welcher flüchtige riechende Körper nach einer Verdünnung mit der Luft ihren Geruch nicht bloss schwächen, sondern auch specifisch verschieden zeigen, und hat er dieses Verhalten ganz auffallend beim Chlor erkannt, indem er einen Tropfen Chlorwasser in eine etwa 2 Liter fassende Stöpselflasche fallen liess, den Stöpsel aufsetzte und nach einer Zeit, wo man das wenige Chlor in der ganzen Flasche verbreitet annehmen konnte, dieselbe wieder öffnete; es roch dann in der Flasche genau so wie der Chlorkalk. — Man hätte sonst auch wohl vermuthen können, dass die Feuchtigkeit der Luft in der Oberfläche des Chlorkalks eine kleine Menge der Verbindung $\dot{Ca}+\bar{Cl}$ in Folge längerer Berührung zu Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalkerde umgesetzt hätte und die Kohlensäure der Luft neben Chlor auch ein wenig unterchloriger Säure frei mache, die wenigstens den Geruch abändere.

Die Frage, ob der Verbindung $\dot{Ca}+\bar{Cl}$ ein Gehalt an Wasser, z. B. nach Kolb zu $\dot{Ca}\dot{H}+\bar{Cl}$, beigelegt werden müsse, hat Göpner dadurch zu erforschen gesucht, dass er einen 15,27 Proc. Wasser enthaltenden Chlorkalk über Schwefelsäure völlig austrocknen liess, worauf er nur noch 10,23 Procent Wasser enthielt; indem er dann von diesem Wasser abzog, was Chlorcalcium und Aetzkalk in dem Chlorkalk zu binden vermögen, behielt er für die bleichende Verbindung desselben, welche 63,42 Proc. darin betrug, weniger als 1/4 Atom Wasser übrig, in Folge dessen er in seiner Abhandlung kein Wasser darin annimmt, will aber damit die Frage noch nicht fest entschieden wissen. Es ist klar dass, wenn die bleichende Verbindung kein Wasser enthalten sollte, bei ihrer Erzeugung das Kalkhydrat sein Wasser abgeben und dafür das Chlor binden müsste.

In der Ueberzeugung, dass der Chlorkalk nur die Verbindung $\dot{Ca}+\bar{Cl}$ enthalte, erklärt Göpner die Entwickelung von Chlor

daraus mit Schwefelsäure und Kohlensäure nach folgenden Gleichungen

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a + \mathrm{Gl} \\ \dot{H}\ddot{S}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{Gl} \\ \dot{C}a\ddot{S} + \dot{H}\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}\dot{C}a + \mathrm{Gl} - \\ \ddot{C} -\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{Gl} \\ \dot{C}a\ddot{C}\end{matrix}\right.$$

und besteht sie also überhaupt einfach in der Abstossung des Chlors von dem Kalk, während dieser mit der hinzugebrachten Säure ein Kalksalz erzeugt (vergl. die Remonstrationen von Schlorlemmer S. 244 dieses Berichts.)

Im Vorhergehenden habe ich der bleichenden Verbindung die eingeführte Formel $= \dot{C}a + \mathrm{Gl}$ beigelegt, aber Höpner hat sie überall verdoppelt zu $\dot{C}a^2 + 2\mathrm{Gl}$, und glaubt er dem Calcium diese Bivalenz wegen des Verhaltens vom Chlorkalk zu kohlensaurem Natron vindiciren zu müssen. Durch Behandeln des in Wasser angerührten Chlorkalks erhält man nämlich unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk den officinellen *Liquor Natri chlorati*, welcner nur unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium enthält, während er bekanntlich früher (Jahresb. für 1858 S. 113) Natronbicarbonat, Chlornatrium und freie unterchlorige Säure enthielt. Die Umsetzung stellt er daher mit der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a^2 + 2\mathrm{Gl} - \\ 2\dot{N}a\ddot{C} -\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\dot{N}a\dot{\mathrm{Gl}} \\ \mathrm{NaGl} \\ 2\dot{C}a\ddot{C}\end{matrix}\right.$$

vor, wiewohl man dabei auch eben so gut 2 Atome von $\dot{C}a + \mathrm{Gl}$ sich mit den 2 Atomen des kohlensauren Natrons umsetzen lassen kann. Bei der Schüttelprobe mit metallischem Quecksilber verhält sich dieser Liquor völlig eben so, wie eine Lösung von Chlorkalk, indem beide das mehrfach erwähnte gelbe Quecksilberoxyd erzeugen und ausscheiden, und sucht sich Göpner eine erklärende Vorstellung darüber zu machen, da beide doch eine ungleiche Zusammensetzung hätten, ohne jedoch dabei zu einer Entscheidung zu gelangen. — Es bedarf aber nur einer einfachen Umsetzung der Verbindung im Chlorkalk, um völlig analoge Körper zu haben, wie in dem Liquor. — Von dem Chlorkalk giebt Göpner dann noch folgende Verhältnisse an:

Mit *Reductionsmitteln* gibt Chlorkalk höhere Oxydationsstufen und Chlorcalcium, mit *schwefliger Säure* schwefelsauren Kalk, mit *Ammoniak* Stickstoff, Wasser und Chlorcalcium, mit *Zinnchlorür* nur Zinnchlorid und Kalkerde. Während die Zersetzung des Chlorkalks nach mehrseitigen Angaben schon bei + 18° beginnen sollte, weisst Göpner aus den Angaben von Bobierre nach, dass er ohne Zersetzung eine Temperatur von + 50° ertragen kann, und dass auch eine Lösung in Wasser erst durch längeres Kochen ihr Bleichvermögen verliert.

Prüfung des Chlorkalks. Hierzu hat Göpner die Methoden von Otto und von Penot gut und bei richtiger Anwendung auch gleiche Resultate gebend befunden, indem sie völlig mit

denen übereinstimmten, welche Wilms (auf Veranlassung von Göpner) bei einer genauen Gewichtsanalyse eines selbst mit aller Sorgfalt bereiteten Chlorkalks bekam und welche waren:

Bleichende Verbindung	69,620	Proc.
Chlorcalcium	0,438	„
Kaustischer Kalk . .	18,813	„
Wasser	10,650	„

Die 69,62 Proc. der bleichenden Verbindung = $\dot{C}a^2 + 2Cl$ enthalten 38,92 actives Chlor, und wurde dieser Gehalt an Chlor nach der Otto'schen Titrirmethode mit schwefelsaurem Eisenoxydul (Jahresb. für 1872 S. 263) = 39,24 gefunden, also nur um 0,32 differirend, in Folge dessen Göpner alle Bestimmungen des activen Chlors bei seinen Studien über den Chlorkalk nach der Methode von Otto ausführte.

Die bereits S. 218 angedeutete und erklärte neue Bestimmungsmethode des activen Chlors im Chlorkalk von Wolters besteht nun darin, dass man eine abgewonnene Menge von Chlorkalk eben so, wie beim Titriren üblich, in Wasser völlig auflöst, und von der abgeklärten Lösung einen bestimmten Theil mit metallischem Quecksilber in Ueberschuss 5 Minuten lang oder so lange kräftig schüttelt, bis der Geruch nach Chlor völlig verschwunden ist und sich das abscheidende gelbe Quecksilberoxyd nicht weiter mehr vermehrt. Dann wird Salzsäure zugefügt, bis sich das Quecksilberoxyd aufgelöst hat, die Lösung filtrirt, aus derselben durch Eisenoxydulsalz und Kalilauge das Quecksilber als Quecksilberchlorür gefällt, dasselbe gesammelt, gewaschen, getrocknet, gewogen und auf metallisches Quecksilber berechnet. Allemal 1 Atom Quecksilber entspricht dann 2 Aequivalenten activen Chlors.

Auf diese Weise bekam Wolters bei 3 nach einander folgenden Bestimmungen eines Chlorkalks 18,61, 18,55 und 18,71 actives Chlor, welcher bei einer titrirenden Bestimmung mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak 18,7 Proc. ergeben hatte.

Bei 3 Bestimmungen eines anderen Chlorkalks wurden 26,42, 26,54 und 26,52 Proc. actives Chlor gefunden, während derselbe bei der controlirenden Prüfung mit dem Eisenoxyduldoppelsalze 27,6 Proc. actives Chlor ausgewiesen hatte; dieser Chlorkalk zeigte jedoch bei einer weiteren Untersuchung einen entsprechenden Gehalt an chlorsauren Kalk, bei dem man also das Chlor der Chlorsäure durch die titrirende Bestimmung mit Eisenoxydul etc. mit bekommt, während die Schüttelprobe mit Quecksilber nur das wahre active Chlor ergibt und dadurch einen richtigeren Begriff von dem Werth des Chlorkalks gewährt.

Die titrirende Prüfung des *Chlorkalks* auf seinen Gehalt an activem Chlor nach Gay-Lussac und Penot mittelst arseniger Säure erklärt Vogel (Buchn. N. Repert. XXII, 577) nicht allein für einfach und rasch ausführbar, sondern auch durch ihre Resultate für sehr befriedigend. Inzwischen hält er es doch für

nöthig daran zu erinnern, dass man die Lösung der arsenigen Säure nicht in zu grossen Mengen anfertige und längere Zeit aufbewahre, weil sie sich in der alkalischen Flüssigkeit allmälig zu Arseniksäure oxydire und dann unrichtige Resultate gebe, wie er sie mit einer über 1 Jahr hinaus aufbewahrten Lösung erhalten habe (vergl. Jahresb. für 1855 S. 76). Will man eine längere Zeit aufbewahrte Lösung prüfen, ob sie bereits Arseniksäure enthält und dann unbrauchbar seyn würde, so räth Vogel dieselbe (nicht nach vorgängiger Ansäuerung mit Salzsäure?) mit Ammoniakliquor alkalisch zu machen und dann schwefelsaure Magnesia zuzusetzen, worauf bei Gegenwart von Arseniksäure sich arseniksaure Ammoniak-Talkerde ausscheiden würde.

Die im Vorhergehenden in beanstandender Weise referirten Resultate der Versuche von Göpner über das Wesen des Chlorkalks und die von demselben darauf gegründeten Behauptungen sind nun auch schon von Schorlemmer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin VI, 1509) mit Ueberraschung gelesen und durch zahlreiche practische Erfahrungen zu widerlegen gesucht worden. Hauptsächlich ist es die Behauptung von Göpner, dass der Chlorkalk mit verdünnten und in zur völligen Zersetzung unzureichenden Mengen zugesetzten Mineralsäuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) nur freies Chlor entwickeln und die Verbindung CaO+Єl mithin darin auch nach dem Anrühren mit Wasser unverwandelt fortbestehen bleibe, wogegen Schorlemmer thatsächlichen Widerspruch erhebt, weil man ja die wässrige *chlorige* Säure (soll wohl *unterchlorige* Säure heissen?) nach der Methode von Gay-Lussac mit grösster Leichtigkeit erhalten könne, worüber schon wegen einer alljährlich wiederkehrenden Bereitung derselben aus Chlorkalk von Roscoe in seinen Vorlesungen und einer hundert Mal wiederholten Darstellung dieser Säure aus Chlorkalk von ihren Practitanten durchaus kein Zweifel mehr bestehe. Um aber darüber sich selbst noch weitere sichere Kunde zu verschaffen, destillirte Schorlemmer die Lösungen von Chlorkalk in Wasser sowohl mit verdünnter Salpetersäure als auch mit verdünnter Schwefelsäure und als er das Destillat mit metallischem Quecksilber schüttelte, bekam er in der That das von Wolters (S. 218 dieses Ber.) beschriebene Quecksilberoxychlorid, so dass er es unerklärlich findet, wie Göpner dabei nur freies Chlor erhalten haben konnte.

Hiernach müssen also Kolb's Ansichten von der Natur des Chlorkalks und von dem Verhalten desselben gegen Wasser doch als völlig richtig, Höpner's Behauptungen aber als auf Irrthümer beruhend angesehen werden.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia usta ponderosa. Von der sogenannten *schweren Magnesia* hatte Mattison (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III

13) aus einem grossen Waarenhause in Philadelphia eine Portion bezogen, welche ein gutes Ansehen hatte, die ihm aber von Consumenten mit dem Bemerken zurück geschickt wurde, dass sie nicht so wie Magnesia schmecke, was ihn zu einer genaueren Prüfung derselben veranlasste, bei der sich ausser ein wenig Kalk und Schwefelsäure die gewiss sonderbare Beimischung (absichtliche Verfälschung?) von *weinsaurem Kali-Natron* ergab, welche ziemlich erheblich gewesen zu seyn scheint, aber quantitativ nicht ermittelt wurde.

Magnesia sulphurica. Ueber die von der Pharmacopoea germanica durch die von ihr vorgeschriebene Prüfung mit kohlensaurem Baryt etc. verlangte völlige Abwesenkeit von einem schwefelsauren Alkali in der *schwefelsauren Magnesia* äussern Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) sich dahin, dass sie dieses Salz noch niemals so beschaffen gefunden hätten, dass es diese Prüfung bestehe, und dass dasselbe auch durch wiederholte Umkrystallisirungen nicht probehaltig werde. Daneben finden sie eine völlige Abwesenheit von einem schwefelsauren Alkali auch gar nicht für nöthig, zumal es ja auch häufig im Handverkauf verlangt werde.

Magnesia metatartarica. Die *metaweinsaure Magnesia* wird von Leger (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 159) anstatt der Magnesia citrica zum Arzneigebrauch empfohlen, weil sie weit billiger ist, aber sonst alles leistet, was von der citronensauren Magnesia bekannt ist, sich leicht löst, geschmacklos ist, und selbst noch energischer und constanter wirken soll.

Die Metaweinsäure (Jahresb für 1851 S. 118) dazu soll auf die einfache Weise bereitet werden, dass man die gewöhnliche krystallisirte Weinsäure in einem Gefässe von Porcellan oder Silber unter sorgfältigem Umrühren gerade bis zum klaren Schmelzen erhitzt, darauf allmälig noch mehr Säure in Portionen zusetzt, wodurch die schmelzende Säure nicht zu kalt und fest wird, dann, wenn das Gefäss $^3/_4$ voll geworden ist und alle Säure klar schmilzt, soweit erkalten lässt, dass die Masse nicht mehr an die Finger klebt, dieselbe nun zu Kuchen presst und diese in gut schliessende Gläser bringt, weil diese Säure sehr zerfliesslich ist.

Zur Bereitung der purgirenden metaweinsauren Magnesia-Lösung vermischt man 2 Theile der Säure mit 1 Theil Magnesia carbonica und giesst auf einmal $^3/_4$ des Wassers darauf, womit jene Lösung bereitet werden soll; die Lösung erfolgt dann rasch und ohne eine solche Selbsterwärmung, wodurch die Metaweinsäure sonst in die gewöhnliche Weinsäure zurückkehren und diese Säure mit der Magnesia ein sehr schwer lösliches Salz erzeugen würde, aus welchem Grunde man auch kein heisses Wasser zum Lösen der Metaweinsäure und der Magnesia anwenden darf. Eine richtig hergestellte Lösung bleibt mehrere Wochen lang unverändert, und das Salz wirkt ungefähr so stark wie Bittersalz.

Magnesia citrica. Die bekanntlich *citronensaure Magnesia* etc. enthaltende, sogenannte

Limonade magnesienne empfiehlt Münch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 346) in folgender Art herzustellen:

In einer Mineralwasser-Flasche übergiesse man 9 Grammen Magnesia carbonica mit 300 Grammen Brunnenwasser, füge 8 Grammen pulverisirte Citronensäure hinzu, versehe die Flasche mit einem guten und durch einen Champagnerknoten befestigten Kork, suche durch öfteres Umschütteln die Vereinigung und Lösung möglichst zu erreichen und verwahre die Flasche in umgekehrter Stellung. Die Magnesia carbonica wird dabei fast ganz als citronensaure und doppelt-kohlensaure Magnesia aufgelöst, und bei einer vorkommenden Verordnung löst man in der Flüssigkeit $1^1/_4$ Gramm Elaeosaccharum Citri, filtrirt sie in eine andere reine Mineralwasserflasche, setzt 30 Grammen Syrupus simplex und eine Lösung von 4 Grammen Citronensäure in 8 Grammen Wasser hinzu, verschliesst die Flasche sofort durch einen guten und mit einem Champagnerknoten befestigten Kork, umgibt den Verschluss mit Stanniol und nach gehörigem Durchschütteln ist die Limonade fertig. Dieselbe ist völlig klar, lässt beim Oeffnen den Kork mit starkem Knall abspringen und moussirt dann vortrefflich, weil sich die zuletzt zugesetzte Citronensäure mit der doppelt-kohlensauren Magnesia auch noch umgesetzt hat in citronensaure Magnesia und in freie Kohlensäure, welche letztere in die Flüssigkeit eingepresst zurückbleiben musste. — Diese Bereitung ist sehr ähnlich der von Robiquet (Jahresb. für 1852 S. 110).

Magnesia lactica. Wegen der *milchsauren Magnesia* weist Merck (N. Jahrbuch für Pharmac. XXXIX, 2) in der neuen Pharmacopoea germanica auf einen wesentlichen Irrthum hin, welcher darin besteht, dass das Salz beim Verbrennen die Hälfte seines Gewichts (also 50 Proc.) Magnesia zurücklassen soll, während selbst ein wasserfreies und der Formel $MgO + C^6H^{10}O^5$ nach Engelhardt und Maddrell (Jahresb. für 1847 S. 169) entsprechendes Salz nur 20 (nach einem neuen Atomgewicht berechnet = 19,8) Procent enthalten und zurücklassen könnte.

Allerdings würde ein Salz, welches beim Verbrennen 50 Proc. Magnesia zurückliesse, etwa 4 Atome von derselben mit 1 Atom Milchsäure verbunden enthalten, ein so basisches Salz ist aber weder wahrscheinlich noch bis jetzt dargestellt worden. Ausserdem scheint die Pharmacopoe durch ihre Vorschrift und Beschreibung nur das schon von Engelhardt & Maddrell dargestellte Salz $= MgO + C^6H^{10}O^5 + 3HO$ zu verstehen, welches beim Verbrennen selbst nur 18,18 Proc. Magnesia zurücklassen könnte. Dieses krystallisirte Salz verliert an der Luft kein Wasser, wohl aber unter der Luftpumpe und bei + 100° völlig, und da Merck nach Vorschrift der Pharmacopoe ein Salz erhalten zu haben angibt, welches ihm 20 Proc. Magnesia lieferte, so dürfte er es vor

dem Wägen und Verbrennen wohl erst in der Wärme theilweise entwässert gehabt haben. Ein solches Entwässern schreibt aber die Pharmacopoe nicht vor. Es wäre daher wünschenswerth, wenn die Verfasser der Pharmacopoe diesen offenbaren Irrthum berichtigen und namentlich feststellen wollten, ob das wasserfreie oder das 3HO enthaltende Salz verstanden werden soll.

Wittstein hat jedoch in seiner „Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate, 4 Aufl. S. 552" eine Vorschrift zur Bereitung einer milchsauren Magnesia gegeben, welche nach der Formel $MgO + C^6H^{10}O^5 + 6HO$ zusammengesetzt seyn soll, und daher ist er jetzt (Vierteljahresschrift XXII, 293) der Ansicht, dass die Pharmacopoe dieses Salz verstanden habe, welches selbst nur einen Glührückstand von 12,9 Procent gebe.

Die Löslichkeit dieses Salzes in *kaltem* Wasser wird ferner sehr verschieden angegeben: nach Engelhardt & Maddrell sind 28, nach Limpricht 30 und nach Hager nur 15 Theile zur Lösung erforderlich, und fand Merck auch das von ihm dargestellte Salz in 28 Theilen Wasser löslich, wahrscheinlich hat ersteren und auch Merck das wasserfreie und Hager das wasserhaltige Salz dabei vorgelegen.

Merk, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) erklären gemeinschaftlich die Angabe der Pharmacopoe von 50 Proc. Glührückstand für einen Irrthum.

Aluminium. Aluminium.

Argilla sulphurica. Zur Prüfung der *schwefelsauren Thonerde* auf überschüssige Schwefelsäure, welche jenes Salz im Handel nicht selten enthält und welche bekanntlich durch eine saure Reaction nicht ermittelt werden kann, da auch das richtige neutrale Salz sauer reagirt, behandelt man nach „Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 330" das Salz mit starkem Alkohol, welcher das richtige Salz nicht auflöst, aber die überschüssige Schwefelsäure auszieht, so dass sie in diesem dann leicht zu constatiren ist.

Alumen crudum. Bekanntlich bildet neutrales chromsaures Kali in einer Lösung von *Kalialaun* einen gelben Niederschlag von basisch-chromsaurer Thonerde $= AlO^3 + CrO^3$, während das gewöhnliche Kalibichromat gar keine Fällung darin bewirkt, und hat Fleischer (Archiv der Pharmacie CCII, 300) nun die Ursache dieser Verschiedenheit aufzufinden gesucht, wobei er fand, dass das Bichromat gar keine Reaction auf den Alaun ausübt und daher beide Salze aus ihrer gemischten Lösung beim Verdunsten getrennt und unverändert auskrystallisiren, und er folgert daraus, dass die Reaction mit neutralem chromsaurem Kali nach

$$\left.\begin{array}{c}\dot{K}\dddot{S} + \overline{Al}\dddot{S}^3 \\ 6\dot{K}\dddot{Cr}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}AlO^3 + CrO^3 \\ 4KO + SO^3 \\ 3KO + 2CrO^3\end{array}\right.$$

nur in der Umsetzung zu schwefelsaurem Kali, basisch chromsaurer Thonerde und saurem chromsauren Kali bestehen könne.

Ferrum. Eisen.

Ferrum reductum. Ungefähr dieselben sehr auffälligen Forderungen, als die Pharmacopoea germanica (Jahresb. für 1872 S. 313), stellt auch die British Pharmacopoeia, wie wenn sie jene aus dieser entnommsn hätte, nur lässt die letztere das wirklich metallisch darin vorkommende Eisen mit einer concentrirten Lösung von Jod und Jodkalium in Wasser daraus ausziehen, worauf das darin unlösliche magnetische Eisenoxyd nicht mehr als die Hälfte des Präparats betragen soll. Little (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 422) hat nun gezeigt, dass dieses Präparat im englischen Handel diesen Forderungen wohl mal ziemlich entsprechen kann, häufiger aber auch nicht, indem er bei obiger Prüfung aus 6 Proben

49,16 52,60 58,40 59,32 69,75 90,75

Procent magnetisches Eisenoxyd ungelöst zurück behielt und wenigstens die 4 letzteren Proben dadurch eine höchst fehlerhafte Beschaffenheit auswiesen, die auch schon ihre Farbe bekundete. Ausserdem fand er in allen Proben Spuren von Schwefeleisen, Chloreisen und Kohleneisen, aber Blei und Cyan vermochte er darin nicht aufzufinden.

In Bezug auf die Anforderungen der Pharmacopoea germanica an das reducirte Eisenpulver und auf die darüber von Merck etc. (Jahresb. für 1872 S. 313) ausgesprochenen Ansichten, hat sich Heraeus (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 622), welcher bekanntlich dieses im Grossen und allgemein anerkannt von ausgezeichneter Beschaffenheit bereitet, veranlasst gesehen, nicht allein seine Bereitungsweise zu publiciren, sondern auch die davon abhängige Beschaffenheit seines Präparats vorzulegen und seine Ansichten darüber auszusprechen.

Zur *Bereitung* werden allemal 200 Grammen Eisenoxyd in einer eisernen Röhre von 2,5 Centim. innerem Durchmesser und 75 Centim. Länge während 3 Stunden glühend erhalten und im starken Strom von gereinigtem Wasserstoffgas reducirt. Bei der Darstellung liegen 12 Röhren auf einem Ofen neben einander und wiederholt sich die Operation täglich dreimal.

Das Product ist bis zur Hälfte hellgrau, in den hinteren Lagen dagegen mit schwarzem Eisenoxyd vermischt. Nach dem Durchmischen und wenn das Pulver fein abgerieben wird, ist die Farbe dunkelgrau, der Metallgehalt circa 70 Proc. Das Metall ist verunreinigt mit geringen Mengen von Kohle und Schwefel und rühren dieselben von einem Gehalt an Schwefelkohlenstoff

des zur Entwickelung von Wasserstoffgas benutzten Eisens her. Sie lassen sich aus letzterem entfernen, wenn man das Gas über geschmolzenes Natrium leitet, was aber bei Operationen im Grossen grosse Schwierigkeiten darbietet.

Bedeutend billiger stellt sich das Präparat, wenn man jede Röhre mit 250 Grammen Eisenoxyd füllt, die Auslagen sind dieselben, die Kosten des Eisenoxyds werden durch den Mehrgehalt an Oxydul-Verbindungen gedeckt, aber der Gehalt an Metall beträgt dann in der Regel nicht mehr als 25 bis 30 Proc. und das Präparat ist grauschwarz. Füllt man jede Röhre mit 300 Grammen Eisenoxyd, so erhält man ein Präparat von den physikalischen Eigenschaften, welche die Pharmacopoea germanica verlangt, d. h. es ist schwarz, und um so mehr hat es die chemischen Eigenschaften verloren, indem es, anstatt mindestens 50 Proc. Metall, davon nur 5 bis 8 Procent enthält.

In Folge dieser Thatsachen räth Heraeus den Apothekern, wenn ihnen ein sonst untadelhaftes Ferrum reductum wegen der grauen Farbe monirt werden sollte, sich mit obigen Erörterungen zu rechtfertigen; der ungünstigste Fall könnte dann nur der seyn, dass die Streitfrage der wissenschaftlichen Commission in Berlin vorgelegt würde, und ist er sicher, dass diese sich für das graue Präparat entscheiden werde.

Auf Grund der im vorigen Jahresberichte 313 gemachten Mittheilungen und der Angaben von Hager in seinen „Commentar zur Ph. germ. II, 3“ darüber erklären jetzt Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts), dass ein reines Präparat von schwarzer Farbe und den sonstigen von der Ph. germ. geforderten Eigenschaften nicht zu liefern sey.

In Betreff der *Aufbewahrung* einerseits der Eisenoxydpräparate und der ihnen entsprechenden Eisenhaloidsalze und andererseits der Eisenoxydulpräparate und der ihnen entsprechenden Eisenhaloidsalze erinnert Smit (Archiv der Pharmacie CCII, 320) an längst bekannte Regeln in der Meinung, dass man sie nicht kenne oder befolge, weil er öfter Klagen über die Unhaltbarkeit dieser Präparate vernommen habe, bestehend in der leichten partiellen Verwandlung der ersteren in die letztere und umgekehrt dieser in jene. Abgesehen von dem überhaupt nöthigen guten Verschluss spielte dabei, wie schon lange bekannt, nicht allein Sonnenlicht sondern auch schon Tageslicht eine Hauptrolle.

Schützt man die Eisenoxydpräparate und die denselben entsprechenden Eisenhaloidsalze möglichst gegen den Einfluss des Lichts, so bleiben sie unverändert, während sonst darin eine langsam fortschreitende Reduction vorgeht und dadurch bedingte Veränderungs-Erscheinungen auftreten. Bei dem Liquor Ferri sesquichlorati und Liquor Ferri sulphurici oxydati hat daher auch die Pharmacopoea germanica ein Aufbewahren unter Lichtabschluss vorgeschrieben, aber nicht beim Liquor Ferri acetici und beim Ferrum oxydatum fuscum, und als Smit diese beiden letzteren

Präparate, im guten Glauben dass es nicht nöthig sey, ohne genügenden Abschluss des Lichts aufbewahrt hatte, wurden sie bei einer Visitation oxydulhaltig befunden, was aber nicht mehr der Fall war, seitdem er sie dann vom Licht möglichst abgeschlossen verwahrte.

Umgekehrt verlangen die Eisenoxydulpräparate und die denselben entsprechenden Haloidsalze einen möglichst directen Einfluss des Sonnenlichts, um keine Oxydation zu erfahren. Smit lässt sie selbst im directen Sonnenlichte verdampfen und trocknen. Ein so bereitetes Ferrum sulphuricum oxydulatum zeigte selbst nach 2 Jahren noch seine hell blaugrüne Farbe; eben so war Ferrum chloratum siccum noch fast weiss und Syrupus Ferri jodati fast farblos geblieben. Bei dem Ferrum sulphuricum oxydulatum ist es jedoch auch erforderlich, dass man es ganz trocken in das Gefäss einschliesst, weil es, wenn noch Wasser mechanisch anhängt, sehr bald eine immer dunkler werdende grüne und selbst grasgrüne Farbe annimmt.

Geschmacklose Eisensalze. Bekanntlich hat die Citronensäure nicht allein besonders die Eigenschaft, mit Basen so gut wie geschmacklose Salze zu bilden, wodurch gerade z. B. die citronensaure Magnesia (Jahresb. für 1847 S. 151) schon lange in medicinische Anwendung gekommen ist, sondern es vermögen auch die Salze dieser Säure von Alkalien mit sonst sehr widrig schmeckenden Salzen von Metallen eben so geschmacklose Doppelsalze hervorzubringen, von denen deshalb schon mehrere in den Arzneischatz eingeführt worden sind, namentlich von Eisen (Jahresb. f. 1867 S. 254 etc.) und von Wismuth (Jahresb. für 1868 S. 254). Diese Eigenschaften der Citronensäure hat nun Creuse (Americ. Journal of Pharmacy 4 Ser. III, 214) speciell bei den Eisenoxydsalzen und den denselben entsprechenden Eisenhaloidsalzen verfolgt und sie bei allen derselben, löslichen wie unlöslichen, gleich wohl bewährt gefunden. Daneben prüfte Creuse auch die neutralen Salze der Alkalien mit Weinsäure und Oxalsäure und fand, dass dieselben ebenfalls solche geschmacklose Doppelsalze mit den Eisensalzen hervorbringen können.

Die sämmtlichen Doppelsalze dieser Art von Eisen besitzen nach Creuse die folgenden gemeinschaftlichen Eigenschaften: sie sind alle grün gefärbt, in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, völlig haltbar, frei von den bekannten Eisengeschmack, mit den Präparaten von Chinarinden ohne Zersetzung vermischbar, und überhaupt ist das Eisen darin so mascirt, dass es sich durch chemische Reagentien nur erst dann zu erkennen gibt, wenn man eine starke Säure oder Schwefelwasserstoff darauf einwirken lässt und die Verbindungen dadurch verändert hat.

Nachdem Creuse dann noch darin erinnert hat, dass er schon früher solche Doppelsalze von phosphorsaurem, unterphosphorigsaurem, valeriansaurem und arseniksaurem Eisenoxyd mit

alkalischen Citraten beschrieben habe, lässt er jetzt specielle Vorschriften zur Bereitung der beiden folgenden Doppelsalze folgen:

1. *Jodetum ferricum insipidum*, welches nach der Vorschrift der Formel $FeJ^3 + 2\dot{K}\bar{C}i$ entsprechen und folglich nicht das gewöhnlich angewandte Eisenjodür $= FeJ$, sondern das *Eisenjodid* $= FeJ^3$ enthalten muss. Man soll nämlich 126,3 Theile Jod in wohl bekannter Weise mit überschüssiger Eisenfeile und Wasser digerirend in eine Lösung von Eisenjodür verwandeln, in derselbeu nach dem Abfiltriren noch 63,15 Theile Jod lösen und diese rubinrothe, nach Jod riechende und nur Eisenjodid enthaltende Flüssigkeit mit der Lösung von 201 Theilen Citronensäure und darauf allmälig mit reiner Kalilauge versetzen, gerade bis sie hell apfelgrün geworden ist, nicht mehr weder nach Jod riecht und nach Eisen schmeckt, noch Stärkepapier blau färbt und so wohl durch Gerbsäure als auch Kaliumeisencyanür nicht mehr auf Eisen reagirt. Die nun grüne Flüssigkeit hinterlässt das Präparat beim gelinden Verdunsten unter Umrühren bis zur Trockne in Gestalt einer grünen, aus kleinen, blumenkohlähnlich vereinigten Nadeln bestehenden Masse, welche zu allen Arzneiformen angewandt werden kann, aber gegen das zersetzend darauf einwirkende Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden muss.

Durch Ersetzen des citronensauren Kalis darin durch entweder citronensaures Natron und Ammoniak oder durch die Salze der Alkalien mit Weinsäure, Oxalsäure und Aepfelsäure werden wohl ähnliche Doppelsalze erhalten, aber dieselben sind sämmtlich weder eben so geschmacklos noch haltbar.

Dass das nach obiger Vorschrift bereitete Jodetum ferricum insipidum keine einfache Mischung von Jodkalium, jodsaurem Kali und citronensaurem Eisenoxyd ist, folgert Creuse daraus, dass es 1) grün und nicht, wie citronensaures Eisenoxyd rubinroth gefärbt ist, 2) dass es durch Gerbsäure nicht, wie das letztere, tintenschwarz, sondern nur wenig purpurroth wird, 3) dass eine Lösung davon nur wenig Jod aufnimmt, während Jodkalium viel davon auflöst, und 4) dass eine Lösung davon durch Morphinsalzlösungen nicht roth gefärbt wird, wie solches jodsaures Kali bewirkt.

2. *Ferrum sesquichloratum insipidum* soll in der Weise hergestellt werden, dass man den Liquor Ferri sesquichlorati mit so viel einer Lösung von neutralem citronensauren Natron oder Ammoniak vermischt, dass dadurch entweder $FeCl^3 + \dot{N}a\bar{C}i$ oder $FeCl^3 + 2N\dot{H}^4\bar{C}i$ entstehen muss, welche beiden Verbindungen eine grüne Farbe haben, ganz geschmacklos sind, und mit Auszügen von Vegetabilien (China, Quassia etc.) ohne Veränderung und Missfärbung vermischt werden können.

Ist demnach der Eisensesquichloridliquor richtig nach der Pharmacopoea germanica bereitet, und enthält er demnach genau 43,5 Proc. wasserfreies Eisenchlorid, so hätte man 100 Gewichtstheile des Liquors mit der Lösung von entweder 47,66 Theilen

entwässertem citronensauren Natron oder von 45 Theilen entwässertem citronensauren Ammoniumoxyd zu vermischen.

Ob dieses Doppelsalz aus der Flüssigkeit durch Verdunsten auch trocken hergestellt werden soll, hat Creuse nicht angeführt, aber er empfiehlt daraus eine

Tinctura Ferri sesquichlorati insipida in der Weise herzustellen und statt der bisherigen Tinctura Ferri sesquichlorati anzuwenden, dass man das nöthige citronensaure Alkali zunächst dem Liquor und hierauf erst den Alkohol zusetzt und das Gemisch beliebig im Eisengehalt normirt.

Die Verbindungen von *schwefelsaurem* oder *salpetersaurem Eisenoxyd* mit den citronensauren Alkalien sind den jetzt aufgeführten zwar völlig ähnlich, bieten aber kein besonderes Interesse dar.

Alle diese Doppelsalze vermögen nicht Blut zu coaguliren und können daher nicht als Styptica dienen.

Eisenpräparate in Lamellen. Die Vorschriften zu den 5 davon in die *Pharmacopoea germanica* aufgenommenen Präparaten sind von Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 65—75; 134 bis 146 und 193—212) experimentell geprüft und kritisch beurtheilt worden, worüber ich hier mit einigen Einschiebungen von anderen Autoren referiren werde.

Rieckher verkennt zwar nicht, dass die Lamellenform den Präparaten eines schönes Aussehen ertheile und dass sie auch für die Dispensation manches Empfehlenswerthe besitze, allein er weist nach, dass weder das schöne Ansehen und die Durchsichtigkeit, noch eine völlige Löslickheit in Wasser hinreichen, um die richtige und constante Beschaffenheit zu beurtheilen, und dass dazu auch nicht die von der Pharmacopoe sonst noch hinzufügten Reactionen genügen. Seiner Ansicht nach müssen ausserdem auch noch quantitative Bestimmungen der Bestandtheile hinzugefügt werden, und aus diesem Grunde hat er die hierher gehörigen Präparate sorgfältig nach Vorschrift bereitet und die erhaltenen Producte dann analysirt. Die Analysen dieser amorphen und complicirten Präparate boten, wie auch jeder Analytiker anerkennen wird, besondere Schwierigkeiten dar; für die Bestimmung der Citronensäure vermochte er gar keine sicher anwendbare Methode aufzufinden, und erhielt er auch für die übrigen Bestandtheile nur Zahlenwerthe, welche nur annähernd einer danach für wahrscheinlich gehaltenen Formel entsprachen, nach welcher er dann die Procente derselben und die der Citronensäure aus dem Verluste dazu berechnete. Die in dieser Art erzielten Formeln und die danach berechneten Procente der Bestandtheile können wir daher bis auf Weiteres nur als annähernde Stützpunkte für sorgfältig nach Vorschrift bereitete Producte betrachten, um sowohl die Resultate von Analysen derartiger eingekaufter Präparate, als auch den glücklichen Erfolg ihrer Selbstbereitung zu beurtheilen, wozu sie auch als hinreichend erscheinen,

indem die Vorschriften der Pharmacopoe manches zu wünschen übrig lassen, und zum Theil selbst so beschaffen sind, dass man ein immer constantes Präparat gar nicht danach bereiten kann. Alles dieses wird sich nun aus den folgenden Mittheilungen über die einzelnen Präparate genügend ergeben. — Im Allgemeinen sey hier noch bemerkt, dass Rieckher die Citronensäure in den hierher gehörigen Präparaten als eine dreibasische Säure betrachtet und $C^{12}H^{10}O^{11}$ mit $\bar{Ci}$ ausdrückt. Ob es hier aber nicht richtiger wäre, diese Säure als einbasisch zu betrachten und $C^{4}H^{4}O^{4}$ mit $\bar{Ci}$ auszudrücken, lässt Ref. dahin gestellt seyn.

1. *Ferrum citricum oxydatum.* Die Vorschrift dazu lautet kurz: Man sättige eine Lösung von 1 Theil Citronensäure in 4 Theilen Wasser mit so vielem frisch gefällten, völlig ausgewaschenen und noch feuchten Eisenoxydhydrat, dass davon nach längerem Digeriren in gelinder Wärme noch etwas ungelöst bleibt, filtrire nun, verdunste in gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz, streiche auf Glas- oder Porcellanflächen aus und lasse trocken werden.

An dieser Vorschrift hat Rieckher nun folgende Mängel gefunden, 1) dass sie nicht bestimmt ein möglichst *kaltes* Auswaschen des Eisenoxydhydrats verlangt, um dasselbe in der in Citronensäure am leichtesten löslichen Form zu erhalten; 2) dass sie nicht die Menge des schwefelsauren Eisenoxyd-Liquors genau feststellt, woraus das Eisenoxydhydrat zu einer bestimmten Quantität von Citronensäure hergestellt werden soll, weil man diese Säure gar leicht mit etwas zu wenig oder mit etwas zu viel Eisenoxyd sättigen könne und dem Präparate dadurch entsprechend überschüssige Säure oder basisches Salz beimenge, wie solches schon aus den Resultaten der Analysen seiner Vorgänger abzunehmen sey, namentlich von

		FeO^3	$\bar{Ci}$	HO	
Duflos	$= FeO^3 + \bar{Ci} + 3HO$ —	29,41 +	60,65 +	9,93 =	100.
Hager	$= 3FeO^3 + 4\bar{Ci} + 12HO$ —	23,80 +	65,47 +	10,73 =	„
Ph. belgica	$= FeO^3 + \bar{Ci} + HO$ —	31,49 +	64,96 +	3,54 =	„
Ph. rossica	$= FeO^3 + 2\bar{Ci} + 4HO$ —	17,93 +	74,00 +	8,07 =	„

Dieselbe Formel, wie Duflos, gibt auch Wittstein in seiner „Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate 1867 S. 349“ an, und Hager hat in seinem neuen „Commentar zur Pharm. germanica S. 690“ seine obige Formel für die von Glas oder Porcellan leicht abspringenden Lamellen zu $FeO^3 + C^{12}H^{10}O^{11}$ mit 2 bis 5 Proc. Wasser abgeändert. Sie repräsentirt das neutrale Salz und sollte man auch wohl das Richtige treffen, wenn man dasselbe für das wahre officinelle Präparat erklärt, und wenn man die mit $\bar{Ci} = C^{12}H^{10}O^{11}$ berechnete Formel mit $\bar{Ci} = C^{4}H^{4}O^{4}$ in $FeO^3 + 3C^{4}H^{4}O^{4} + 2HO$

umrechnete, nach welcher das Präparat 29,41 Proc. Eisenoxyd, 63,98 Citronensäure und 6,61 Proc. Wasser enthalten würde.

Für einen wesentlichen Mangel in der Vorschrift erklärt es Rieckher endlich 3) dass die Pharmacopoe weder den Temperaturgrad für die Verdunstung noch den Zeitpunkt zum Unterbrechen derselben genau feststelle, weil die Ausdrücke „leni calore", und „ad syrupi spissitudinem" gerade bei diesem Präparat so illusorisch seyen, dass man dadurch dasselbe in unerklärlich erscheinender Weise gar leicht verderben und ganz unbrauchbar machen könne. Denn als er die von dem ungelösten Eisenoxyd abfiltrirte Lösung von citronensaurem Eisenoxyd nach seinem Begriff von „leni calore" verdunsten liess, fand er, dass sich daraus schon wirkliche Krystalle ausschieden, noch ehe die „syrupi consistentia" erreicht war, deren Menge sich beim Erkalten nur noch wenig vermehrte. Er trennte die Mutterlauge sorgfältig von den Krystallen und liess diese trocken werden. Sie waren dann hell rothbraun, lösten sich in Wasser bei mässiger Erwärmung völlig klar auf, und bei ihrer Analyse lieferten sie Resultate, wonach sie völlig der Formel $FeO^3 + \bar{C}i + 3HO$ entsprachen. Die Analyse geschah hierbei wie bei den folgenden hierher gehörigen Producten einfach so, dass er den *Wassergehalt* durch Trocknen bei + 120 ermittelte, den Gehalt an *Eisenoxyd* durch Verbrennen und Glühen bis zum reinen Oxyd bestimmte und die *Citronensäure* aus dem Verlust berechnete. In diesen Krystallen hatte hatte Rieckher also das wirklich neutrale und als eigentlich officinell zu betrachtende Salz vor sich, aber weder in der verlangten Lamellenform noch anscheinend in lohnender Ausbeute. Rieckher liess dann die Mutterlauge von den Krystallen, um die Syrupsconsistenz derselben zu erzielen, weiter verdunsten, aber nun schied sich ein ebenfalls hell rothbraunes, grobkrystallinisches Pulver daraus ab, welches sich weder in kaltem noch in heissem Wasser löste, und welches nach dem Trocknen bei + 100° bei der Analyse seine Bestandtheile in dem Verhältnisse herausstellte, dass sie der empirischen Formel $9FeO^3 + 8\bar{C}i + 48HO$ gut entsprachen, wonach es 29,12 Procent Eisenoxyd, 53,39 Proc. Citronensäure und 17,48 Proc. Wasser, mithin eben so viel Eisenoxyd, aber weniger Citronensäure und dafür mehr Wasser enthielt. Durch Trocknen bei + 120° gingen 47 Atome Wasser daraus weg, und dann entsprach es der Formel $8(FeO^3 + \bar{C}i) + (FeO^3 + HO)$. Dasselbe unlösliche Product, jedoch in einer anderen Form, bekam Rieckher auch, als er eine nach Vorschrift der Ph. germ. hergestellte und von überschüssigem Eisenoxyd abfiltrirte Lösung von citronensaurem Eisenoxyd in gelinder Wärme verdunsten liess, bis sie nach Vorschrift der Pharmacopoea Neerlandica nur noch 3½ Mal so viel als die dazu angewandte Citronensäure betrug, und dann in einer Schale ausgestrichen bei + 40 bis 50° trocknete, wobei sie schliesslich dunkel braunrothe

Lamellen lieferte, welche sich in Wasser kaum oder nur höchst schwierig lösten, und welche ihre Bestandtheile ebenfalls in dem Verhältniss = $9FeO^3 + 8\bar{C}i + 48HO$ auswiesen.

Dieses unlösliche und demnach unzulässige Product enthielt also $^1/_9$ Citronensäure zu wenig und war daher diesem Mangel entsprechend basisch. Man könnte nun wohl annehmen, dass dieses $^1/_9$ Citronensäure ursprünglich auch wohl in der Lösung vorhanden war und nachher durch den Einfluss des Eisenoxyds und der Wärme verloren ging (vielleicht durch Oxydation unter Erzeugung von Eisenoxydul etc.), aber auch, dass die Lösung der Citronensäure bei ihrer längeren Behandlung mit überschüssigem Eisenoxydhydrat umgekehrt $^1/_9$ Eisenoxyd mehr aufnahm, als der geraden Erzeugung von wirklich neutralem Salz entspricht, und für diese Ursache entscheidet sich Rieckher mit der Annahme, dass das entstehende basische Salz gleich nach dem Entstehen löslicher sey als nachdem es sich aus der concentrirt gewordenen Flüssigkeit einmal abgeschieden habe, weil bei der längeren Behandlung die Aufnahme von mehr Eisenoxyd ja gar nichts Unwahrscheinliches habe, und weil er fand, das jenes unlösliche basische Product sich in ein lösliches verwandelte, wenn man 25 Theile davon mit Wasser und 2 Theilen Citronensäure behandelt. Ref. hält es jedoch für wahrscheinlicher, dass sich das überschüssig aufgenommene Eisenoxyd in colloidales verwandelt, um als solches mit dem neutralen citronensaurem Eisenoxyd eine lösliche Verbindung zu bilden, worin es bei dem Verdunsten in das gewöhnliche Oxyd zurückkehrte und dadurch das unlösliche Product hervorbrachte.

Zu einer sicheren Erzielung eines neutralen und in Wasser völlig löslichen citronensauren Eisenoxyds erklärt es Rieckher daher für durchaus nothwendig, 1) dass man gleich von Vorn herein quantitativ operirt, mithin eine bestimmte Menge von Eisenoxydhydrat gerade in so viel oder, anscheinend noch zweckmässiger, in einer unwesentlich grösseren Menge von Citronensäure auflöst, dass sich nur das neutrale Salz bilden kann, und 2) dass man die erzielte Lösung in gelinder Wärme gerade nur bis zu dem Punkt verdunstet, bei welchem die Auskrystallisirung des neutralen Salzes beginnen will. Aus diesem Grunde erklärt Rieckher auch die Vorschrift zu diesem Präparat in der Pharmopoea Neerlandica für entschieden zweckmässiger, weil sie beide Bedingungen einfach und nach eignen Erfahrungen practisch realisirt. Nach derselben soll man nämlich aus 7 Theilen Liquor Ferri sesquichlorati von 1,484 spec. Gewicht nach bekannten Regeln mit Ammoniakliquor reines Eisenoxyd bereiten, dasselbe noch feucht in 4 Theilen krystallisirter Citronensäure und 8 Theilen Wasser lösen, die Lösung gelinde bis zu 14 Theilen verdunsten und dann auf Glas- oder Porzellanflächen ausgestrichen trocknen lassen. Rieckher berechnet nun, dass die 7 Theile des Liquors 1,5 Theile wahres Eisenoxyd (in Gestalt des leicht löslichen Tri-

hydrats) liefern, welches mit 4 Theilen krystallisirter Citronensäure gerade auf neutrales Salz erzeugen muss und ein hiernach bereitetes Präparat liess auch nichts zu wünschen übrig, es war in Wasser völlig löslich, gab jedoch bei der Analyse nur 27,011 Proc. Eisenoxyd und 59,654 Proc. Citronensäure, aber dafür 13,335 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $11FeO^3 + 12\dot{\bar{C}}i + 48HO$, enthielt mithin 2,4 Proc. Eisenoxyd weniger, aber dafür $^1/_{11}$ mehr Citronensäure und auch mehr Wasser, wie das normale neutrale Salz. Dieses $^1/_{11}$ Citronensäure mehr erklärt Rieckher mit der Annahme, dass bei der Bereitung des Eisenoxyds aus dem Liquor Ferri sesquichlorati eine entsprechende Menge unvermeidlich verloren gehe, und dass das Präparat gerade durch den geringen Ueberschuss von Citronensäure völlig löslich sey. Inzwischen kommt es hier darauf an, ob die angewandte Citronensäure die gewöhnliche nicht verwitternde = $C^{12}H^{18}O^{15}$ oder die seltener vorkommende verwitternde = $C^{12}H^{20}O^{16}$ ist, welche letztere von Rieckher angenommen wird, denn 4 Theile von der ersteren können 1,50 und von der letzteren 1,52 Theile Eisenoxyd zum neutralen Salz sättigen, und da nun von dem Eisenchloridliquor, wenn gar nichts verloren geht, höchstens 1,5 Theile Eisenoxyd resultiren, so muss schon von selbst, besonders bei der ersteren Säure, ein kleiner Ueberschuss von Citronensäure bleiben.

Um ferner ein gleiches, lösliches und der Pharm. german. entsprechendes Präparat unter Anwendung von Liquor Ferri sulphurici oxydati, welcher 11,42 Proc. Eisenoxyd enthalten muss, zu bereiten, berechnet Rieckher, dass man aus 13 Theilen desselben nach bekannten Regeln mit Ammoniakliquor das Eisenoxydhydrat darzustellen, dasselbe in 4 Theilen Citronensäure aufzulösen und mit der Lösung wie vorhin zu verfahren habe. Die 13 Theile des völlig richtigen schwefelsauren Eisenchloridliquors bringen übrigens nur 1,485 Theile wahres Eisenoxyd zur Concurrenz, in Folge dessen schon von selbst ein kleiner Ueberschuss von Citronensäure bleiben muss, selbst wenn dieselbe der Formel $C^{12}H^{20}O^{16}$ entsprechen sollte.

Die Bereitung mit beiden Eisenliquoren wäre demnach unter den angeführten Bedingungen wohl gleich empfehlenswerth, wenn sie völlig richtig im Gehalt an Eisen justirt worden sind; da aber derselbe bekanntlich ziemlich schwierig zu regeln ist und er deshalb darin so häufig variirt, so glaubt es Ref. immer für einfacher und sicherer halten zu dürfen, wenn man für die Bereitung, wie bereits Wittstein (am angef. O.) und Sticht (Jahresb. für 1867 S. 254), von reinem und völlig unverwitterten Krystallen des schwefelsauren Eisenoxyduls ausgehen wollte, um daraus das Eisenoxydhydrat in bekannter Weise darzustellen und dann in Citronensäure aufzulösen. 5,25 Theile $\dot{F}e\bar{S} + 7\dot{H}$ liefern 1,5 wahres Eisenoxyd als Trihydrat, womit 4 Theile Citronensäure von der Formel $C^{12}H^{20}O^{16}$ oder 3,84 Theile derselben von

der Formel $C^{12}H^{18}O^{15}$ genau ein neutrales Salz bilden, und von der man in beiden Fällen, eine geringe Menge mehr anwenden könnte, wenn man es für nöthig oder zweckmässig halten sollte.

Ein richtiges Präparat muss schön rothe, dünne, durchsichtige Plättchen bilden, milde styptisch schmecken, unlöslich in Alkohol seyn, sich leicht und völlig klar in Wasser lösen und in dieser Lösung nicht durch Ammoniak gefällt werden. Es muss ferner beim Verbrennen und Einäschern etwa 29,4 Proc. eines Eisenoxyds zurücklassen. welches nach dem Auflösen in Salzsäure und Wiederausfällen durch Ammoniakliquor ein farbloses und durch Schwefelwasserstoff sich nicht färbendes Filtrat gibt, dadurch also die Abwesenheit von Kupfer etc. ausweist, und welches auch beim Verdunsten und Glühen keinen festen Rückstand hinterlässt.

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) erklären, dass sich nach Vorschrift der Pharmacopoea germanica ein lösliches citronensaures Eisenoxyd nicht herstellen lasse, und die Pharmacopoe auch in der Angabe irre, dass es in kaltem Wasser leicht löslich seyn solle, indem dies nur mit heissem Wasser der Fall sey.

2. *Ferrum citricum ammoniatum.* Zunächst berichtigt Rieckher in Betreff dieses vor etwa 30 Jahren als Heilmittel eingeführten Präparats einen Fehler in dem Referat darüber aus einer Abhandlung von Haidlen im Jahresberichte für 1844 S. 103. Es ist nämlich daselbst angegeben, dass das Präparat nach der Formel $2(FeO^3 + 3C^4H^4O^4) + 3(NH^4O + C^4H^4O^4)$ zusammengesetzt sey und demnach 10,05 Procent Eisenoxyd enthalte. Dieser Gehalt ist unrichtig, denn wenn das Präparat wirklich nach jener Formel zusammengesetzt wäre, so würde er 20,56 Procent, also doppelt so viel betragen. Diesen Fehler hat übrigens Ref. nicht gemacht, sondern Haidlen hat in „Buchn. Repert.“ die Zahl 10,05 selbst angegeben, und könnte man daher nur zu fordern berechtigt seyn, dass Ref. diesen Fehler wohl schon hätte fühlen und berichtigen können; allein Ref. unternimmt bei seinen Referaten gewiss sehr zahlreiche Nachrechnungen und überall da, wo es ihm Interesse zu haben scheint, wollte er aber alle Zahlenwerthe nachrechnen, so würde der Jahresbericht in der vorgesteckten Zeit nicht zu Ende zu bringen seyn.

Dann reducirt Rieckher alle zur Bereitung dieses Präparats bisher angegebenen Vorschriften auf 3 verschiedene, nämlich a) Sättigen einer Lösung von Citronensäure mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat, Versetzen der filtrirten Lösung mit Citronensäure und Ammoniakliquor etc. (Haidlen, Pharmacopoea germanica; Ph. of United States etc.); b) Vermischen einer frisch bereïteten Lösung von citronensaurem Eisenoxyd mit Ammoniakliquor und Verdunsten etc. (Pharmacopoea anglica; Ph. gallica; Ph. Neerlandica; Depaire (Jahresb. für 1849 S. 115); Schiff (das. für 1862 S. 133); Frederking (das. für 1866 S. 210), und Sticht (das. für 1867 S. 254) und c) Lösen von frisch bereitetem Eisenoxydhydrat in citronensaurem Ammoniak (Pharm.

hispanica), und knüpft er daran die Bemerkung, dass sie so verschieden seyen, um à priori voraussehen zu können, dass sie ein gleich beschaffenes Präparat nicht liefern könnten. Um darüber und namentlich über die Beschaffenheit des Products nach der Ph. germ. genügende Aufklärungen zu bekommen, stellte er mehrere Präparate selbst dar und unterwarf sie dann einer Analyse in der Art, dass er den Gehalt an 1) *Wasser* durch Trocknen bei + 100° bis + 120°; an 2) *Eisenoxyd* durch Verbrennen und Einäschern, und an 3) *Ammoniak* durch Erhitzen mit Natron-Kalk, Auffangen des dabei weggehenden Ammoniaks und Verwandeln desselben in Platinsalmiak positiv zu ermitteln suchte, und die 4) *Citronensäure* aus dem Verlust hinzurechnete.

Die Vorschrift der Pharm. german. lautet kurz: Man löse 2 Theile Citronensäure in 8 Theilen Wasser, sättige die Lösung mit so vielem frisch gefällten, völlig ausgewaschenen Eisenoxydtrihydrat, dass nach längerem Digeriren noch etwas ungelöst bleibt, filtrire nun, setze dem Filtrat 1 Theil krystallisirter Citronensäure und nach Lösung derselben so viel Ammoniakliquor zu, dass die Flüssigkeit schliesslich noch den Geruch danach beibehält, verdunste die klare Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz und lasse sie dann auf Glas- oder Porzellanplatten ausgestrichen trocknen. Die Vorschrift stimmt also ganz mit der von Haidlen überein.

Im Allgemeinen billigt es Rieckher auch hier nicht, dass die Pharmacopoe weder das Verhältniss zwischen Eisenoxyd und Citronensäure (um die bei dem citronensaurem Eisenoxyd erwähnten Uebelstände zu beseitigen), noch die Menge des zuzusetzenden Ammoniakliquors und die Verdunstungs-Temperatur festgestellt hat.

Als Rieckher nun die Bereitung des Präparats genau nach Vorschrift der Ph. german. unternahm, zeigte sich das Eisenoxydtrihydrat in der Breiform, wie es nach dem Auswaschen auf einem Colatorium zurückbleibt, wenn kein Wasser mehr abtropft, so leicht löslich in einer concentrirten Citronensäure-Lösung, dass es schon beim Eintragen rasch verschwand, und man damit eine concentrirte Lösung herzustellen vermag, die leicht filtrirt und weiter behandelt werden kann; in Gestalt der Kuchen dagegen, wie man sie bekanntlich durch Pressen des breiförmigen Hydrats zum Liquor Ferri acetici darstellen muss, weit langsamer und auch nicht mehr völlig löslich. Die vorgeschriebene Verdunstung der dann weiter fertig gemachten Flüssigkeit „leni calore" schätzt Rieckher zu + 50° bis + 60°, und um diese gewiss nicht leicht *constant* zu unterhaltende Temperatur zu erreichen, konnte weder ein gewöhnliches Wasserbad noch Sandbad angewandt werden, indem darin die Temperatur auch beim fleissigen Rühren der Flüssigkeit zu hoch steigt, wohl aber glückt es, wenn man ein doppeltes Wasserbad, dessen oberstes durch das untere geheizt wird, in Anwendung bringt. Bei diesem Verdunsten bemerkte Rieckher eine fortwährende Entwickelung von Ammoniak, so-

wohl in höherer als auch in niedriger Temperatur, und betrug dieses weggehende Ammoniak, wovon er sich sowohl durch Auffangen und Bestimmen desselben, als auch durch die Analyse der schliesslich erzielten Lamellen überzeugte, weit mehr, als der der Flüssigkeit vor dem Verdunsten zugesetzte Ueberschuss, so dass schon daraus gefolgert werden konnte, dass das fertige Präparat die von Haidlen aufgestellte Zusammensetzung nicht haben konnte. Bei zwei Darstellungen erhielt Rieckher zwei einander täuschend ähnlich aussehende und auch in Wasser gleich leicht lösliche Präparate (a) und (b) in Lamellen, und bei der Analyse derselben folgende Resultate (denen ich die nach Haidlen's Formel berechneten Procente der Bestandtheile zur Vergleichung anreihe):

	(a) Atome	(b) Atome	Haidlen	Atome
FeO^3	18,67 = 2	18,12 = 2	FeO^3	21,0 = 2
NH^4O	15,16 = 5	17,44 = 6	NH^4O	10,3 = 3
$\bar{C}i$	57,77 = 3	55,28 = 3	$\bar{C}i$	68,7 = 9
HO	8,40 = 8	8,15 = 8		

Der grosse Unterschied zwischen Rieckher's Resultaten und der berechneten Haidlen'schen Formel hat seinen Grund darin, dass derselbe kein Wasser in dem Präparat annahm, dass bei der Berechnung das $\bar{C}i = C^4H^4O^4$ angenommen worden ist und dass er einen Austritt von Ammoniak bei dem Verdunsten nicht beobachtete. Dieser Austritt von Ammoniak zeigt sich nun aber factisch bei den Resultaten von Rieckher und zwar merkwürdiger Weise in der Art, dass er (vorausgesetzt, dass Rieckher seine beiden Präparate gleich sorgfältig darstellte) unter Umständen, die wir practisch vielleicht nicht in der Gewalt haben, um ein ganzes Atom variiren kann, ohne dieses an den Präparaten äusserlich bemerken zu können, wie solches die von Rieckher für seine beiden Präparate entwickelten rationellen, und mit den Procenten gut übereinstimmenden Formeln:

$$(a) = 2(FeO^3 + \bar{C}i + 3HO) + (2NH^4O + \bar{C}i + HO) + 3NH^4O + HO$$

$$(b) = 2(FeO^3 + \bar{C}i + 3HO) + (2NH^4O + \bar{C}i + HO) + 4NH^4O + HO$$

zwar klar ausweisen, indem dieselben von einander nur darin abweichen, dass in der ersten 3 und in der letzteren 4 NH^4O figuriren, aber nach Ansicht des Ref. haben sie darum doch keine wahrscheinliche Abfassung, indem man bei einer weiteren und mit anderen Thatsachen vergleichenden Beurtheilung der Gruppirung der Bestandtheile sehr bald zu der Annahme geführt wird, dass das Eisenoxyd darin wohl die Rolle von colloidalem Eisenoxyd $= {}^c\ddot{F}e\dot{H}^3$ spielen könne, zumal dasselbe (Jahresb. für 1868 S. 229—246) mit Zucker, Glycerin und mit Salzen ($FeCl^3$) selbst in verhältnissmässig geringen Mengen in Wasser lösliche Verbindungen bilden kann, welche eine tief braunrothe Farbe haben, wie sie auch das in Rede stehende Präparat besitzt. Ist diese

Vermuthung richtig, so können wir annehmen, dass bei dem Uebersättigen der mit Citronensäure versetzten Lösung des citronensauren Eisenoxyds durch Ammoniakliquor *entweder* sowohl jene freie als auch die an Eisenoxyd gebundene Citronensäure völlig mit dem Ammoniak in Verbindung trete und somit bloss citronensaures Ammoniumoxyd entstehe, unter Abscheidung des gesammten Eisenoxyds, welches im nascirenden Zustande sich in colloidales verwandele und als solches mit einer gewissen und vielleicht nicht der ganzen Menge des citronensauren Ammoniumoxyds eine dunkelrothe und in Wasser lösliche Verbindung erzeuge, *oder* dass das Ammoniak zunächst die überschüssig zugesetzte Citronensäure sättigt und darauf von dem citronensauren Eisenoxyd nur so viel in citronensaures Ammoniumoxyd und in Eisenoxyd umsetzt, dass die von dem citronensauren Eisenoxyd unzersetzt gebliebene Menge das ausgeschiedene und dabei colloidal werdende Eisenoxyd in eine dunkelrothe und in Wasser lösliche Verbindung verwandeln kann, ähnlich wie wir ein Ferrum oxydatum dialysatum = $\mathrm{\text{Ꞙ}e\text{Ꞓ}l^3} + 12\ {}^{c}\ddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\dot{\mathrm{H}}^3$ kennen und einen Liquor Ferri acetici = $\ddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\bar{\mathrm{A}}^3 + 3\ {}^{c}\ddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\dot{\mathrm{H}}^3$ darstellen können. Welche Alternative hier die richtige ist, lässt sich nach vorliegenden Thatsachen noch nicht entscheiden, aber in beiden Fällen würde die Flüssigkeit vor dem Verdunsten ausser der löslichen Verbindung von colloidalem Eisenoxyd viel ungebundenes citronensaures Ammoniumoxyd enthalten und dieses die fortwährende Entwickelung von Ammoniak bei dem Verdunsten vortrefflich erklären, indem es ja von der bekannten (Jahresb. f. 1863 S. 103) Eigenschaft aller Ammoniumsalze keine Ausnahme machen dürfte, dass sie beim Verdunsten ihrer Lösungen fortwährend Ammoniak abgeben, selbst so, dass von den neutralen Salzen der meisten organischen Säuren selbst nur saure Salze zurückbleiben. Das fertige Präparat müsste daher mit Wasser eine sauer reagirende Lösung geben, was meines Wissens noch nicht geprüft oder angegeben worden ist. Aus der Ansicht des Ref. erklärt es sich auch ungezwungen, wie man nach anderen Vorschriften durch Behandeln von neutralem citronensauren Eisenoxyd mit Ammoniakliquor ohne Zusatz von Citronensäure, oder durch Behandeln von neutralem citronensauren Ammoniak mit Eisenoxydhydrat ein äusserlich gleich beschaffenes und in Wasser lösliches Präparat erzielen kann, und wie selbst nach einerlei Vorschrift operirt der Gehalt an Ammoniak in dem Product ein so ungleicher seyn kann, wie ihn Rieckher fand, und wie er vielleicht nicht zweimal völlig gleich zu fixiren seyn dürfte. Nehmen wir nun z. B. die erste Alternative an, zufolge welcher sich das Ammoniak der gesammten Citronensäure bemächtigt, so würde die zum Verdunsten fertige Lösung, ausser etwas überschüssig zugesetzten Ammoniak, nur

$$2\ {}^{c}\ddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\dot{\mathrm{H}}^3 + 9(\mathrm{NH^4O} + \mathrm{C^4H^4O^4})$$

enthalten, und die beiden von Rieckher durch Verdunsten daraus hergestellten Präparate mit den Formeln

$$(a) = 2\ {}^{c}\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^3 + \text{N}\dot{\text{H}}^4\bar{\text{C}}\text{i} + 4(\text{N}\dot{\text{H}}^4\bar{\text{C}}\text{i} + \dot{\text{H}}\bar{\text{C}}\text{i})$$

$$(b) = 2\ {}^{c}\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^3 + 3\text{N}\dot{\text{H}}^4\bar{\text{C}} + 3(\text{N}\dot{\text{H}}^4\bar{\text{C}}\text{i} + \dot{\text{H}}\bar{\text{C}}\text{i})$$

auszudrücken seyn, ohne schon jetzt sagen zu können, mit wie viel von dem neutralen oder von dem sauren citronensaurem Ammoniumoxyd sich das colloidale Eisenoxyd zu der wahren chemischen Verbindung vereinigt hat, die braunroth ist und sich in Wasser löst. Die nach diesen Formeln unter Berücksichtigung, dass das $\bar{C}i$ hier $C^4H^4O^4$ und bei Rieckher $C^{12}H^{10}O^4$ bedeutet, berechneten Procente der Bestandtheile stimmen sehr gut mit den von Rieckher erhaltenen überein. — Uebrigens will Ref. diese seine Vermuthung nur zukünftigen Versuchen zur Berücksichtigung empfohlen haben.

Rieckher analysirte ferner 2 aus verschiedenen Orten bezogene Proben des in Rede stehenden Präparats, und sie lieferten ihm so nahe übereinstimmende und der empirischen Formel $4FeO^3 + 6NH^4O + 3\bar{C}i(1 = C^{12}H^{10}O^{11}) + 15HO$ entsprechende Resultate, dass sie seiner Ansicht nach wohl aus einer Quelle herstammen, aber nicht nach Vorschrift der Pharm. germ. bereitet worden seyn könnten, schon weil das nach der letztern bereitete Präparat nur 18,12 bis 18,67 Proc. Eisenoxyd enthalte, während die beiden Handelsproben 28,5 und 29 Proc. davon ausgewiesen hätten. Er entwickelt übrigens für die beiden Handelsproben die rationelle Formel

$$3(FeO^3 + \bar{C}i + 3HO) + (FeO^3 + 3HO) + 6NH^4O + 3HO,$$

welche nach der Ansicht des Ref., wenn man darin colloidales Eisenoxyd und $\bar{C}i = C^4H^4O^4$ annimmt, in

$$4\ {}^{c}\ddot{\text{F}}\text{e}\dot{\text{H}}^3 + \text{N}\dot{\text{H}}^4\bar{\text{C}}\text{i} + 3(\text{N}\dot{\text{H}}^4\bar{\text{C}}\text{i} + \dot{\text{H}}\bar{\text{C}}\text{i}) + 9\text{HO}$$

umzusetzen seyn würde. Jedenfalls ist bei der Bereitung die Hälfte der Citronensäure und entsprechendes Ammoniak gespart worden, und liefern die Handesproben einen schönen Beweis, dass zur Hervorbringung eines in Wasser löslichen Products gar keine so grosse Menge von citronensaurem Ammoniak, wie die Pharmacopoea germanica fordert, erforderlich ist, und dass des Ref. Ansicht über die Natur dieser Präparate nicht unbegründet seyn dürfte. — Durch die weit grössere Menge von Eisenoxyd, welche jene Handelsproben beim Verbrennen und Einäschern liefern, sind dieselben schon leicht von dem gesetzlich officinellen Präparat zu unterscheiden.

Rieckher hat auch nach der Pharmacopoea anglica aus 11,5 Unzen ihres Liquor Ferri sulphurici oxydati, welcher 14,177 Proc. Eisenoxyd enthalten soll, mittelst Ammoniakliquor l. a. Eisenoxydtrihyhrat bereitet, dasselbe in 4 Unzen Citronensäure aufgelöst, die Lösung mit 5,27 Unzen eines Ammoniakliquors von 0,959 specif. Gewicht versetzt und aus der Flüssigkeit l. a. ein

Präparat in Lamellen erhalten, welches bei der Analyse etwa 25 Procent Eisenoxyd herausstellte und überhaupt gut mit der empirischen Formel $FeO^3 + 2NH^4O + \bar{C}i + 3HO$ übereinstimmende Resultate ergab, wonach er dafür die rationelle Formel

$$(FeO^3 + \bar{C}i + 3HO) + 2NH^4O$$

mit dem Bemerken aufstellt, dass man es als eine Verbindung von citronensaurem Eisenoxyd mit Ammoniumoxyd zu betrachten habe, während das Präparat nach der Ph. germ. eine Verbindung von citronensaurem Eisenoxyd mit citronensaurem Ammoniumoxyd sey. — Unter Annahme von colloidalem Eisenoxyd und $\bar{C}i = C^4H^4O^4$ würde man es dagegen mit

$$\ddot{F}e\dot{H}^3 + \dot{N}H^4\bar{C}i + (\dot{N}H^4\bar{C}i + \dot{H}\bar{C}i)$$

zu repräsentiren haben.

Schliesslich behandelte Rieckher auch noch nach der Ph. hisp. eine Lösung von citronensaurem Ammoniumoxyd mit Eisen-Eisenoxydtrihydrat; die Lösung desselben erfolgte in der Kälte langsam, bei + 40° bis + 50° dagegen rascher und ebenfalls mit Entwickelung von Ammoniak. Beim Verdunsten hinterblieb dann schliesslich ein syrupförmiges Liquidium, welches durch einige Tropfen Ammoniakliquor zu einer Salzmasse erstarrte, die nach dem Trocknen sehr hyroscopisch war, und welche er daher als eine Verbindung von citronensaurem Eisenoxyd und citronensaurem Ammoniumoxyd betrachtet, aber nicht weiter erforschte.

Von der Meinung geleitet, dass man bei dem in Rede stehenden Präparate auf dem Gehalt an citronensauren Eisenoxyd wohl mehr Werth als auf den an citronensauren Ammoniumoxyd zu legen habe, glaubt Rieckher es für wünschenswerther erklären zu müssen, wenn die Verfasser der Pharm. germ. die Vorschrift der Pharm. anglica dazu gewählt hätten, zumal das Präparat nach derselben weniger hyproscopisch sey, sich daher leichter darstellen und aufbewahren lasse.

3. *Ferrum pyrophosphoricum natronatum*. Das schon lange unter dem zweckmässigen Namen *Ferro-Natron pyrophosphoricum* bekannte Doppelsalz hat die Pharmacopoea germanica neu umgetauft und

Natron pyrophosphoricum ferratum genannt, aber Rieckher billigt diese Bezeichnung nicht, weil das Eisensalz darin das Wichtige sey und man es wohl nicht unter den Natronpräparaten suchen werde, in Folge dessen er den an die Spitze gestellten Namen dafür gewählt hat.

Nach Vorschrift der Pharmacopoe soll man 200 Theile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron in 400 Theilen Wasser lösen, die Lösung allmälig mit 81 Theilen Eisenchloridliquor (von 43,25 Proc. $FeCl^3$-Gehalt) nach dem Verdünnen mit 220 Theilen Wasser vermischen und die filtrirte Flüssigkeit mit 1000 Theilen eines 90 bis 91procentigen Spiritus ausfällen.

Nachdem, was Rieckher früher schon selbst (Jahresb. für 1865 S. 118) und Andere gleichzeitig und nachher ermittelt haben, handelt es sich hier um die Erzeugung des in Wasser löslichen Doppelsalzes von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd und pyrophosphorsaurem Natron =

$$\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^{2}\mathrm{p}\ddot{\mathrm{P}}^{3} + 3\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^{2}\mathrm{p}\ddot{\mathrm{P}} + 7\mathrm{HO},$$

in *theoretischer* Beziehung also um die richtigen Atom-Verhältnisse zwischen Eisenchlorid und pyrophosphorsaurem Natron und in *practischer* Beziehung um die zweckmässige Operationsweise in der Vorschrift.

Die theoretische Berechnung der Ingredienzen ist einfach: soll nämlich jene geschlossene Verbindung gerade auf erzeugt werden, so bedürfen allemal 2 Atome Eisenchlorid (zusammen = 4062,9 Gewichtstheile) 6 Atome krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron (zusammen = 16748,4 Gewichtstheile), um damit gerade auf 1 Atom des Doppelsalzes und 6 Atome Chlornatrium zu erzeugen, welche sich dann neben einander in der Lösung befinden, die mit Alkohol ausgefällt werden soll. Nun aber enthalten die vorgeschriebenen 81 Gewichtstheile Eisenschloridliquor, wenn dieser vorschriftsmässig säurefrei und richtig justirt worden ist, 35,25 Gewichtstheile Eisenchlorid, welche zu jener geraden Umsetzung nur 146,42 Gewichtstheile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron bedürfen, mithin 53,58 Theile weniger als die Pharmacopoe fordert, und dieser Ueberschuss von 53,58 entspricht mehr als 2 Atomen von dem Natronsalz gegen 1 Atom des Doppelsalzes und die 6 Atome Chlornatrium; denn wenn man statt der nöthigen 6 Atome des krystallisirten pyrophosphorsauren Natrons 7 oder 8 Atome davon zusetzen wollte, so würden auf die 35,25 Theile Eisenchlorid im ersteren Falle 170,8 und im letzteren Falle 195,2 Theile von dem Natronsalz zugesetzt werden müssen, somit auch in dem letzteren Falle noch 4,8 (keinem bestimmten Atomverhältniss entsprechende) Theile weniger, als die Pharmacopoe vorschreibt. Der allerdings starke und neben den beiden durch die wechselseitige Reaction entstandenen Producten (Doppelsalz und Chlornatrium) in der Flüssigkeit unverändert verbleibende Ueberschuss ist wahrscheinlich aus dem Grunde realisirt worden, weil er auch in dem ursprünglich als Heilmittel eingeführten Ferro-Natron pyrophosphoricum oxydatum liquidum (Jahresb. für 1851, 97 und für 1865 S. 120) vorkam und dasselbe, abgesehen von Glaubersalz oder Kochsalz, im Wesentlichen ersetzen soll.

Es war hier nun weiter zu erforschen, was der Alkohol aus der gemeinschaftlichen Lösung von dem Eisendoppelsalze, dem Chlornatrium und dem überschüssigen pyrophosphorsauren Natron ausscheidet und was dann in der Alkoholflüssigkeit aufgelöst bleibt, und bei dieser Behandlung mit Alkohol hat Rieckher beachtenswerthe Erfahrungen gemacht und dieselben durch analytische Versuche belegt:

Die Pharmacopoe lässt den Alkohol zu der gemischten Salzlösung setzen; aber dabei erfolgt die Abscheidung des verlangten Präparats unter einer Selbsterwärmung, bei der dasselbe in zusammenhängenden zähen Klumpen auftritt, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarren und daher ein Auswaschen unmöglich machen. Giesst man dagegen umgekehrt die gemischte Salzlösung unter Umrühren so in den Alkohol ein, dass dabei möglichst eine Selbsterwärmung vermieden wird, so scheidet sich das Präparat in gleichmässiger pulveriger Gestalt aus, worin es vorschriftsmässig mit Spiritus gewaschen werden kann.

Bei den weiteren Versuchen ist Rieckher überhaupt zu dem sehr wichtigen Resultat gekommen, dass das Präparat selbst durch die gelindeste Wärme aus dem krystallinisch pulverigen Zustande in einen amorphen und scheinbar geschmolzenen übergeht, womit die schon öfter beobachtete partielle Unlöslichkeit und Unbrauchbarkeit desselben zusammenhängt (sollte dabei nicht ein partieller Uebergang der Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Phosphorsäure eine Rolle spielen?). Er erklärt es daher für durchaus nothwendig, das Präparat nur in kälterer Jahreszeit oder in einem kühlen Keller darzustellen, durch Eingiessen der Salzlösung in dem Alkohol die Fällung so zu bewirken, dass dabei jede Selbsterwärmung vermieden wird, ferner das Waschen und Trocknen in möglichst niedriger Temperatur (das letztere also nicht nach der Pharmacopoe „leniore calore") vorzunehmen, und überhaupt alle Operationen nach einander so rasch wie möglich auszuführen.

Wie sehr das Gelingen von diesen Bedingungen abhängt, ergibt sich am besten aus folgenden Resultaten: Als Rieckher nämlich die Darstellung unter Beobachtung derselben bei *kühler* Witterung ausführte, bekam er ein erwünschtes Präparat, als er sie aber dahin abänderte, dass er bei wärmerer Witterung operirte, bemerkte er beim Eingiessen der Salzflüssigkeit in den Alkohol schon eine gewisse Selbsterwärmung, das Präparat schied sich zwar meist krystallinisch pulverig und nur einem kleinen Theil nach in Klumpen (halbgeschmolzenem Zustande) ab; als er es aber dann nach dem Sammeln und Pressen zwischen Backsteinen 2) in einer Wärme von + 40° bis + 50° trocknete, verwandelte es sich völlig in eine durchscheinende und dem Tartarus boraxatus ähnlich geschmolzene Masse, und durch Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol konnte es nicht brauchbar gemacht werden; es schied sich dadurch wohl pulverig aus, aber aufs Filtrum gebracht, ging es sehr bald in den amorphen Zustand über, selbst wenn man es nicht presste, sondern nur auf Papier zum Trocknen ausbreitete.

Rieckher hat dann die Präparate von zwei Bereitungen einer Analyse unterworfen und bei der von der *einen* Bereitung Resultate erhalten, wonach er die ziemlich damit übereinstimmende Formel

$$(\dddot{\overline{Fe}}{}^2 p\ddot{\overline{P}}{}^3 + 3\dot{Na}^2 p\ddot{\overline{P}} + 7\dot{H}) + 2(\dot{Na}^2 p\ddot{\overline{P}} + 10HO)$$

dafür berechnet. In dem Präparat selbst zeigte sich nur ein unbedeutender Gehalt an Chlor oder Chlornatrium, und in der von demselben abgeschiedenen Alkoholflüssigkeit war umgekehrt nur wenig pyrophosphorsaures Natron, aber das Chlornatrium so gut wie völlig nachzuweisen. Obige Formel erklärt Rieckher jedoch und gewiss völlig richtig dahin, dass die 2 Atome pyrophosphorsaures Natron nicht chemisch mit dem Eisendoppelsalz verbunden, sondern durch den Alkohol mit ausgefällt und dem Präparat nur mechanisch beigemischt sind. Die Erzeugung dieses Gemisches setzt 8 Atome pyrophosphorsaures Natron voraus, die von der Pharmacopoe vorgeschriebenen 81 Theile Eisenchloridliquor folglich 193,7 Theile, und sind daher die an den vorgeschriebenen 200 Theilen fehlenden 4,8 Theile vielleicht mit in die Alkoholflüssigkeit übergegangen. Nach obiger Formel berechnet enthält das gemischte Präparat 12,47 Proc. Eisenoxyd, 24,32 Procent Natron, 44,27 Proc. Pyrophosphorsäure und 18,94 Procent Wasser. Bei + 110° bis + 120° verlieren nur die beiden beigemischten Atome pyrophosphorsaures Natron zusammen ihre 20 Atome Wasser, während die 7 Atome in dem Doppelsalz noch verbleiben. — Das Präparat von der *zweiten* Bereitung ergab dagegen bei der Analyse etwas andere Resultate, wonach Rieckher die ziemlich damit übereinstimmende Formel

$$(\dddot{\overline{Fe}}{}^2 p\ddot{\overline{P}} + 3\dot{Na}^2 p\ddot{\overline{P}} + 7\dot{H}) + (\dot{Na}^2 p\ddot{\overline{P}} + 10\dot{H})$$

dafür berechnet, wonach es also 1 Atom pyrophosphorsaures Natron weniger beigemischt enthält, aber dafür nach der Formel berechnet einen Gehalt von 15,09 Proc. Eisenoxyd, 23,58 Proc. Natron, 46,88 Proc. Pyrophosphorsäure und 14,45 Proc. Wasser besitzt.

Worin der Grund dieser wesentlichen Differenz liegt, ist aus Rieckher's Abhandlung nicht zu ersehen, weil derselbe nicht bestimmt angibt, ob beide analysirte Präparate unter völlig gleichen Umständen dargestellt und ob beide im Ansehen und in der Löslichkeit in Wasser einander gleich waren (was beides kaum zu vermuthen seyn durfte), sondern er führt als Resultat seiner Versuche schliesslich nur an, dass das Präparat nach der Pharmacopoea germanica als ein Gemisch xon

$$\dddot{\overline{Fe}}{}^2 p\ddot{\overline{P}}{}^3 + 3\dot{Na}^2 p\ddot{\overline{P}} + 7\dot{H}$$

mit 1 oder mit 2 Atomen $\dot{Na}^2 p\ddot{\overline{P}} + 10\dot{H}$ angesehen werden müsse. — Aber wie dem auch seyn mag, so dürfte das Präparat doch wohl nur dann den Ansprüchen der Pharmacopoe völlig genügen, wenn es die 2 Atome pyrophosphorsaures Natron enthält.

Die Ursache des Uebergangs dieses Präparats aus den pulverig krystallinischen in den unbrauchbaren amorphen Zustand will Rieckher weiter erforschen.

Ein zulässiges Präparat muss sich, wie auch die Pharmacopoe fordert, zwar langsam aber völlig in Wasser lösen, aus der

Lösung muss es Alkohol wieder ausfällen, auch muss die Lösung, wenn man sie kocht, einen weissen Niederschlag geben. Diese Kriterien lässt auch Rieckher mit der Bemerkung gelten, dass sich ein bei der Bereitung amorph gewordenes Präparat nicht völlig mehr in Wasser löse. Derselbe verlangt aber auch noch, dass die Lösung des Präparats in Wasser nach einem starken Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd nur eine Trübung hervorbringe und eben dadurch keinen zu grossen Gehalt an Chlornatrium ausweisen dürfe. Ein zu grosser Gehalt an pyrophosphorsauren Natron würde wohl nur durch eine weitere Analyse zu ermitteln seyn, wie sie Rieckher bei den vorhergehenden Präparaten in folgender Art anwandte: Er bestimmte den Gehalt a) an *Wasser* aus dem Verlust durch Trocknen bei +100 bis 120°, b) an *Phosphorsäure* und *Eisenoxyd* zugleich durch schmelzendes Behandeln mit der 4fachen Menge Kali-Natronhydrat, Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser, wobei das Eisenoxyd zurückblieb, und Fällen des mit Salpetersäure genau neutralisirten Filtrats durch salpetersaures Silberoxyd, und c) an *Natron* durch Ausfällen desselben Filtrats mit Bleizucker, Filtriren, Entfernen des überschüssigen Bleis durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Uebersättigen mit Salzsäure und Verdunsten als Chlornatrium.

Endlich so prüfte Rieckher die verschiedenen Angaben von Rose und von Persoz über das Verhalten einer farblosen Lösung von Schwefelammonium gegen eine Lösung dieses Präparats; während nämlich diese damit nach Rose sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen hervorbringen soll, entsteht nach Persoz zuerst eine grüne Färbung und erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser wieder mit grünbrauner Farbe auflöst, und diese Angabe von Persoz fand Rieckher richtig, so dass mit Schwefelammonium keine Bestimmung des Eisens gemacht werden konnte.

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) machen darauf aufmerksam, dass dieses Präparat bei längerer Aufbewahrung seine Löslichkeit in Wasser allmälig verliere, selbst in gut geschlossenen Gefässen (wahrscheinlich wohl dadurch, dass die Pyrophosphorsäure darin sich in gewöhnliche Phosphorsäure verwandelt?).

4. *Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico.* Dieses von der Pharmacopoea germanica neu aufgenommene und in Lamellen darzustellen vorgeschriebene Präparat soll nach derselben in Wasser gelöst durch Kalilauge *gelblichweiss* gefällt werden, aber Wolfrum (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 3) hat den Niederschlag rothbraun befunden.

Die Vorschrift zu diesem Präparat in der genannten Pharmacopoe besteht kurz darin, dass man 84 Gewichtstheile Eisenchloridliquor mit Wasser verdünnen und mit der Lösung von 84 Theilen krystallisirtem pyrophosphorsaurem Natron ausfällen, den gut ausgewaschenen Niederschlag in einem Wasser, worin 26 Theile

Citronensäure mit Ammoniak etwas übersättigt worden sind, auflösen, die Lösung in gelinder Wärme verdunsten und schliesslich auf Porcellanflächen ausgestrichen trocken werden lassen soll.

Rieckher (am oben angef. O. S. 203) findet es zunächst auffällig, dass die Pharmacopoe dazu eine Lösung von Eisenchlorid und nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd vorgeschrieben hat. Auffälliger musste es aber auch jedem Anderen erscheinen, dass die Vorschrift zur Fällung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd gerade gleiche Theile von Eisenchloridliquor und von pyrophosphorsaurem Natron verlangt, und rechnet Rieckher hier ganz richtig heraus, dass die 84 Theile Eisenchloridliquor, wenn derselbe säurefrei und richtig justirt ist, zur geraden völligen Ausfällung nur 74,34 Theile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron erfordert, die Pharmacopoe also 9,66 Theile von dem letzteren zu viel vorschreibt, die natürlich auf das gefällte pyrophosphorsaure Eisenoxyd lösend wirken und dasselbe vermindern müssen, so dass man davon nicht die nach den 84 Theilen Eisenchlorid theoretisch berechnete Menge bekommt, welcher Ausfall aber wohl nur durch genaue analytische Bestimmungen zu erfahren seyn dürfte. Inzwischen nimmt Rieckher hier einen Schreibfehler an, herrührend von den Zahlenwerthen einer früheren Vorschrift, welche die doppelte Menge, nämlich 168 Theile pyrophosphorsaures Natron enthielt, die durch 186,9 Theile Eisenchloridlösung gerade auf umgesetzt würden, und hätte man diese Zahl wahrscheinlich aus Versehen (unter Weglassung der 0,9 Theile) = 168 geschrieben und für die Vorschrift mit jener zu 84 halbirt. Bei der Bereitung des Präparats hat Rieckher daher auch die 84 Theile pyrophosphorsaures Natron mit 93,45 Theilen der Eisenchloridlösung (also nahe zur geraden wechselseitigen Umsetzung) gefällt, indem er angibt, dass die 84 Theile des Natronsalzes 46,83 Theile pyrophosphorsaures Eisenoxyd lieferten. Das verlangte völlige Auswaschen des sich hierbei ausscheidenden pyrophosphorsauren Eisenoxyds macht wegen seiner schlammigen Beschaffenheit nach Rieckher so grosse Schwierigkeiten, dass man erst nach mehreren Tagen zum Ziele gelangen kann, wenn man dasselbe so oft wiederholt sich absetzen lässt, abfiltrirt, mit Wasser durchschüttelt etc., bis das Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird. In einem nicht vollendeten Auswaschen sucht Rieckher daher auch die Ursache, warum das Präparat aus Fabriken, wenn man es in Wasser löst und mit Salpetersäure stark versetzt hat, durch salpetersaures Silberoxyd nicht blos getrübt, sondern auch von unausgewaschenem und damit eingetrocknetem Chlornatrium oft stark gefällt wird.

Das richtig hergestellte pyrophosphorsaure Eisenoxyd fand Rieckher noch feucht in der vorgeschriebenen und etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenen Lösung von citronensaurem Ammoniumoxyd bei mässiger Erwärmung überraschend leicht und völlig löslich. Die Lösung enthält dann, wie Rieckher mit der Annahme berechnet, dass das citronensaure Ammoniumoxyd =

$3\dot{N}H^4 + C^{12}H^{10}O^{11}$ sey, 46,83 Gewichtstheile pyrophosphorsaures Eisenoxyd gegen 30,09 Theile citronensaures Ammoniumoxyd, allein mit der hier vielleicht richtigeren Annahme, dass das citronensaure Ammoniumoxyd der Formel $NH^4O + C^4H^4O^4$ entspricht, ist das relative Gewichtsverhältniss der beiden Salze = 46,9 : 32,6, und dann stehen dieselben ziemlich genau zu einander in dem Atomverhältniss wie 1 : 3, so dass sie durch die Formel

$$\ddot{F}e^2p\ddot{P}^3 + 3(NH^4O + C^4H^4O^4)$$

repräsentirt werden können. Es fragt sich aber nun, ob beide Salze wirklich mit einander verbunden sind und ob sie bei dem Verdunsten ihrer Lösung unverändert und mit einander chemisch verbunden bleiben. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, unterwarf Rieckher das durch vorschriftsmässiges Verdunsten der Lösung und Trocknen zu Lamellen erhaltene Präparat einer Analyse und er bekam dabei Resultate, welche befriedigend genug der aufgestellten Formel entsprachen, der aber noch 9 Atome Wasser zugelegt werden müssen, so dass sie das Ansehen von

$$\ddot{F}e^2p\ddot{P}^3 + 3(NH^4O + C^4H^4O^4) + 9HO$$

bekommt, während Rieckher nach seiner Annahme der Citronensäure = $C^{12}H^{10}O^{11}$ die Formel

$$\ddot{F}e^2p\ddot{P}^3 + (3NH^4O, \bar{C}i) + 10HO$$

dafür aufstellt. Dass beide Salze darin zu einem wirklichen Doppelsalz verbunden sind, glaubt Ref. nicht mehr bezweifeln zu dürfen; auch weisst die schön gelblich grüne Farbe wohl entschieden aus, dass von colloidalem Eisenoxyd darin nicht die Rede seyn kann. Selbstverständlich muss das pyrophosphorsaure Eisenoxyd dazu durch 84 Theile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron aus 93,45 (und nicht aus 84) Theilen Eisenchloridliquor gefällt werden, wenn das Präparat jene chemisch begrenzte Zusammensetzung erhalten soll.

Nach der Formel des Ref. berechnet enthält das richtige Präparat 15,85 Proc. metallisches Eisen (= 22,63 Proc. Eisenoxyd), 30,27 Proc. Pyrophosphorsäure, 11,03 Proc. Ammoniumoxyd, 24,62 Proc. Citronensäure (als $C^4H^4O^4$ genommen) und 11,45 Proc. Wasser, daher in Gestalt von Salzen: 52,9 Proc. pyrophosphorsaures Eisenoxyd und 35,65 Proc. citronensaures Ammoniumoxyd. — Die Ph. germ. fordert einen Gehalt von 18 Proc. met. Eisen = 25,7 Proc. Eisenoxyd; vielleicht verliert das Präparat bei längerem Trocknen theilweise seinen Wassergehalt, wodurch sich der Gehalt an Eisen relativ erhöhen muss.

Als Rieckher dann ein Präparat aus einer süddeutschen Fabrik, welches besonders schöne Lamellen darstellte und sich auch völlig und klar in Wasser auflöste, einer analytischen Prüfung unterwarf, zeigte dasselbe nicht allein einen erheblichen Gehalt an Chlornatrium, sondern er fand auch darin

23,92 Proc. Eisenoxyd
24,60 „ Pyrophosphorsäure

10,83 Proc. Ammoniumoxyd
29,52 „ Citronensäure (d. Rechnung best.),
diese Bestandtheile also nach ganz anderen und keinem einfachen Atomverhältniss entsprechenden Werthen. Dasselbe muss also vorschriftswidrig bereitet seyn, und liefert es mithin einen entschiedenen Beweis, dass ein auch noch so schönes Aeussere der Lamellen allein keine Garantie für richtige Beschaffenheit gewährt, und zu einem weiterem Belege dieser Ungleichheit in der Zusammensetzung, ohne durch das Ansehen erkannt werden zu können, führt Rieckher noch die Vorschriften aus 3 Pharmacopoeen vor, um durch Berechnung die Ungleichheit der Producte nach denselben klar zu stellen, nämlich

a) die *Pharmacopoea gallica* verlangt das aus 156 Theilen einer Eisenchloridlösung von 1,26 spec. Gewicht und 26 Proc. $FeCl^3$-Gehalt mit 84 Theilen krystallisirtem pyrophosphorsaurem Natron (also mit nur einem Ueberschuss von 0,42 Theilen) ausgefällte pyrophosphorsaure Eisenoxyd in der Lösung von 26 Theilen Citronensäure in etwas überschüssig bleibendem Ammoniakliquor aufzulösen etc. Das Verhältniss zwischen pyrophosphorsaurem Eisenoxyd und citronensaurem Ammoniak ergibt sich aus der nachher folgenden vergleichenden Uebersicht.

b) die *Pharmacopoea Neerlandica* lässt 6 Theile Eisenchloridliquor von 1,84 spec. Gewicht mit 5 Theilen krystallisirtem pyrophosphorsaurem Natron (also mit 0,38 Theilen zu wenig) fällen und das gefällte pyrophosphorsaure Eisenoxyd in 2 Theilen Citronensäure nach dem Uebersättigen mit Ammoniakliquor lösen etc. das Verhältniss von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd gegen citronensaures Ammoniak weist die nachher folgende vergleichende Uebersicht aus.

Die *Pharmacopoea of the United States* schreibt vor, 7 ½ Theil gewöhnliches phosphorsaures Natron durch Schmelzen, Auflösen etc. in krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron (wovon dann 4,67 erhalten werden) zu verwandeln, dasselbe aufzulösen, damit aus der Lösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd pyrophosphorsaures Eisenoxyd auszufällen, dieses in einer Lösung von 2 Theilen Citronensäure nach dem Uebersättigen mit Ammoniakliquor aufzulösen etc. Das Verhältniss von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd zu dem citronensaurem Ammoniak in diesem Präparat ist aus der hier folgenden vergleichenden Uebersicht zu ersehen. Dasselbe ist nämlich mit Anschluss des Präparats von Sticht (Jahresb. für 1867 S. 257) für das nach

		$\ddot{F}e^2p.\ddot{P}^3$		$\dot{N}\dot{H}^4\bar{C}i$.	Ueberschuss
Ph. german.	=	52,9	:	35,65	0
„ gallica	=	52,9	:	39,00	3,35
„ Neerl.	=	52,9	:	47,40	11,75
„ Unit. St.	=	52,9	:	50,86	15,21
„ Sticht	=	52,9	:	50,81	15,16.

Wie oben angeführt, so stehen die Verhältnisse in dem Präparate nach der Ph. germanica genau so zu einander, dass sie gerade-

auf 1 Atom pyrophosphorsaurem Eisenoxyd gegen 3 Atome citronensaures Ammoniumoxyd entsprechen, ohne Reste von dem einen oder anderen Salz, und nehmen wir sie zu einem wahren Doppelsalz von der Formel $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^2\mathrm{p}\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}^3 + 3(\mathrm{NH}^4\mathrm{O} + \mathrm{C}^4\mathrm{H}^4\mathrm{O}^4$ verbunden an, so enthalten die übrigen 4 Präparate für allemal die durch Procentzahlen der beiden Salze in dem Präparate nach der Ph. germ. ausgedrückte Menge so viel citronensaures Ammoniumoxyd ungebunden beigemengt, als in der Uebersicht unter der Bezeichnung „Ueberschuss" angefügt worden ist.

Die 5 aufgestellten Präparate sind, gleichwie das oben erwähnte Kochsalz-haltige Fabrikproduct im Ansehen nicht zu unterscheiden, und gewährt also die Lamellenform allein noch keine Garantie weder für eine gleiche noch richtige Beschaffenheit, und sind zur Beurtheilung derselben auch die von der Pharmacopoe angegebenen Verhältnisse noch bei Weitem nicht genügend. Es wird dazu also wohl nur eine quantitative Analyse übrig bleiben, welche Rieckher in der folgenden Art ausführt: Die Bestimmung des Gehalts a) an *Wasser* geschah durch Trocknen bei +100 und 110°; b) an *Eisenoxyd* und *Pyrophosphorsäure* zugleich durch schmelzendes Glühen mit der 4fachen Menge Kali-Natronhydrat und der $1^1/_2$fachen Menge Salpeter, Auflösen der Schmelze, Wägen des dabei zurückbleibenden Eisenoxyds, Neutralisiren des Filtrats und Fällen der Pyrophosphorsäure mit salpetersaurem Silberoxyd; c) an *Ammoniak* durch Glühen mit Natron-Kalk, Auffangen des dabei weggehenden Ammoniaks und Verwandeln desselben in Platinsalmiak, und d) Citronensäure aus dem Verlust.

5. *Chininum ferro-citricum*. Zunächst tadelt Rieckher (am angef. O. S. 210) die Worte „ferro citricum" in dem Namen als ganz unpassend und er will das Präparat *Chininum citricum ferratum* genannt wissen.

Nach Vorschrift der Pharmacopoea germanica soll man eine Lösung von 6 Theilen krystallisirter Citronensäure in 100 Theilen Wasser mit 3 Theilen Eisenpulver in gelinder Wärme behandeln, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, die dann filtrirte Flüssigkeit auf $^1/_4$ ihres Gewichts verdunsten, mit 1 Theil reinem Chinin versetzen, nach Auflösung desselben zur Syrupdicke verdunsten und endlich auf Glas- oder Porcellanplatten zu Lamellen austrocknen lassen (Rieckher gibt dabei nur 2 Theile Citronensäure an, was wohl nur ein Druckfehler ist). Rieckher erklärt diese Vorschrift für eine nicht gelungene, und zwar aus mehreren Gründen:

Bei der unternommenen Bereitung des Präparats nach derselben fand er nämlich, dass bei der „leni calore" vorgeschriebenen Behandlung des Eisenpulvers mit der Citronensäure nicht viel auszurichten war, sondern dass selbst bei der Siedhitze im Sandbade die Lösung des Eisenpulvers nur langsam vor sich geht und die Entwickelung von Wasserstoffgas erst spät aufhört, und dass auch dann noch ungefähr $^1/_4$ von dem Eisenpulver ungelöst

ist. Eben so fand er, dass sich das trockene Chinin in der filtrirten, auf 1/4 verdunsteten und noch heissen Flüssigkeit zusammenballt und daher nur langsam auflöst. — In dem dann fertig gemachten Präparat fand darauf Rieckher

Eisenoxyd	13,923	Proc.
Eisenoxydul	25,190	„
Chinin	7,135	„
Wasser (Verlust bei + 110°)	15,420	„

Die nicht bestimmte Menge von Citronensäure würde demnach zu 38,332 zu berechnen seyn.

Die Berechnung dieser analytischen Resultate zu einer Formel hat Rieckher um so mehr für überflüssig erklärt und unterlassen, als nicht allein die Summe von Eisenoxydul und Eisenoxyd, sondern auf die relativen Verhältnisse derselben nach der Vorschrift so variirend ausfallen müssen, dass man sie vielleicht nicht zweimal völlig gleich zu erzielen vermag. Denn aus der Wirkung der Citronensäure auf das Eisen und Wasser kann sich bekanntlich direct nur citronensaures Eisenoxydul erzeugen, was dann bei dem weiteren Behandeln mit einer unfixirbaren Menge von Sauerstoff aus der Luft mehr oder weniger in Oxydsalz übergeht.

Die Analyse dieses Präparats bot Schwierigkeiten dar; das *Chinin* liess sich nur dadurch ermitteln, dass das Präparat mit Natron-Kalk verbrannt, das dabei auftretende Ammoniak in Platinsalmiak verwandelt und das Chinin nach dem Gehalt an Stickstoff berechnet wurde; den Gehalt an *Eisenoxydul* und *Eisenoxyd* bestimmt Rieckher in der Weise, dass er das Präparat mit Salpetersäure oxydirend und zerstörend behandelte, dann die Flüssigkeit durch Ammoniak fällte, den Niederschlag nochmals in Salzsäure löste, wieder durch Ammoniak fällte und das chininhaltige Eisenoxyd unter wiederholtem Befeuchten mit Salpetersäure glühte, bis es reines Eisenoxyd war, um nun den Gehalt an Eisenoxydul davon abzuziehen, welchen Rieckher in einer directen Lösung des Präparats in Wasser titrirend mit einer Lösung von Chamaeleon gefunden hatte. Der Gehalt an *Wasser* wurde durch Trocknen des Präparats bei + 100° bis 110° gefunden, und der an *Citronensäure* aus dem Verlust hinzugerechnet.

Dass das Präparat Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten muss, folgt schon aus der Forderung der Pharmacopoe, dass die Lösung desselben in Wasser sowohl durch Kaliumeisencyanür als auch durch Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag geben soll. Aber sehr auffallend muss es Jedem erscheinen, dass die Pharmacopoe ein solches variables Präparat verlangt und das Chinin in unpractischer Weise hineinbringen lässt, während alle anderen Vorschriften nur Eisenoxyd darin verlangen und meist auch ein constantes Präparat hervorbringen lassen, wie z. B. die von Fleurot (Jahresb. für 1865 S. 124), Sticht (das. für 1867 S. 255), so wie die Pharmacopoea Neerlandica, Ph. suecica, Ph. anglica, Ph. rossica und Ph. of the United States, wiewohl auch

verwerfliche Vorschriften angegeben worden sind, wie z. B. von Werner (Jahresb. für 1869 S. 262), und wie das Präparat im Handel sehr ungleich vorkommen kann, zeigt eine Mittheilung von Anstie (Jahrb. für 1871, S. 252). Dass das Präparat vor Licht, namentlich Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden muss, folgt aus den Beobachtungen von Braithwaite und Wood (Jahresb. für 1869 S. 263).

Dem nach der Ph. anglica bereiteten Präparate z. B. ertheilt Rieckher nach dem Trocknen bei + 100° die Formel $9(\text{FeO}^3 + \bar{\text{C}}\text{i}) + (2 \text{ Chin.} + \bar{\text{C}}\text{i}) + 2(3\text{NH}^4\text{O} + \bar{\text{C}}\text{i})$.

Wie verschieden dieses citronensaure Chinin-Eisenoxyd aber von englischen und amerikanischen Fabriken in dem Handel gesetzt wird, zeigt eine Mittheilung im „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 763", nach welcher Gerhard in englischen Proben, deren er 8 untersuchte, 5 bis 16 Procent Chinin fand, während Bedford aus 4 amerikanischen Proben 4,3—8,2—10,0 und 11,5 Procent davon erhielt, und in einigen Proben auch erhebliche Mengen von Cinchonin erkannte.

Am Schluss seiner schönen Abhandlung resümirt Rieckher die allgemeinen Resultate seiner Untersuchungen wie folgt:

Die Eisenpräparate in Lamellenform entbehren schon durch ihre Form diejenige Characteristik, woran chemische Präparate sonst zu erkennen sind.

Behandeln wir dieselben nicht als krystallisirte Verbindungen mit variablen Factoren, so hat die Pharmacie wenigstens den Gehalt an Eisenoxyd darin festzustellen.

Die Prüfung der hierhergehörigen Präparate muss auf die Substanzen ausgedehnt werden, welche beim mangelhaften Auswaschen in den Niederschlägen bleiben, indem sie durch das angewandte Salz und Säure in die Lösung und nach dem Verdunsten in die Lamellen übergehen.

Setzt das Product eine zweckmässige Darstellung voraus, welche auf einfache Weise eine solche Bestimmung gestattet, wie z. B. das Chininum ferro-citricum der oben angeführten Pharmacopoeen, mit Ausnahme der Ph. germanica, durch Ammoniak die Fällung und Wägung des Chinins gestattet. Aus der Lösung des Präparats nach der Ph. germ. schied das Ammoniak weder die Eisenoxyde noch Chinin aus, während das Ammoniak z. B. aus der Lösung des nach der Ph. anglica bereiteten Präparats das Chinin farblos abscheidet, so dass es gewaschen, getrocknet und gewogen werden kann.)

Endlich so muss bei der Wahl zwischen 2 Methoden derjenigen der Vorzug gegeben werden, welche ein minder hygroscopisches Präparat liefert, wie z. B. das mit reinem Ammoniak bereitete Ferrum citricum ammoniatum nicht, aber das mit citronensaurem Ammoniak dargestellte Präparat sehr hygroscopisch ist. Die Handelsproben sind meist mit Ammoniak bereitet und daher weit haltbarer.

Ferrum magnesico - citricum. Derselbe Rechnungsfehler, welchen Haidlen bei dem vorhergehenden Ferrum citricum ammoniatum gemacht hat, ist auch von ihm (Jahresb. für 1844 S. 103) bei den Magnesia-Doppelsalze begangen worden, indem dasselbe nach der Formel $2(FeO^3 + 3C^4H^4O^4) + 3(MgO + C^4H^4O^4)$ nicht 10,8, sondern 21,55 Procent Eisenoxyd enthält (Vergl. auch Sticht's Vorschrift dazu im Jahresb. für 1867 S. 254). Uebrigens dürfte die theoretisch gefolgerte Zusammensetzung bei einer gründlichen Erforschung wohl noch einige Abänderungen erfahren und das Eisenoxyd darin vielleicht als colloidales enthalten seyn, worüber bei dem vorhergehenden Ferrum citricum ammoniatum Vermuthungen ausgesprochen worden sind.

Liquor Ferri acetici. Bei der Bereitung dieses Liquors nach der früheren Pharmacopoea borussica hat es Smit (Archiv der Pharmacie CCIII, 22) kaum ausführbar gefunden, das ausgewaschene Eisenoxydhydrat vor dem Lösen in Acidum aceticum dilutum so weit abzupressen, als die Vorschrift verlangte, in Folge dessen er die von der jetzigen Pharmacopoea germanica vorgeschriebene erheblich geringere Auspressung mit Freuden begrüsst, aber dafür erklärt er die Forderung derselben, nach welcher man allemal 5 Theile des Presskuchens in 6 Theilen acidum aceticum lösen und die Lösung mit Wasser bis zu 10 Theilen verdünnen soll, offenbar ganz richtig für ein unausführbares Kunststück, indem ja auch ohne den Wasserzusatz schon 11 Theile von dem Liquor erhalten werden müssten, die man jedoch nicht ganz genau bekommt, da durch die Filtration ein geringer Verlust nicht zu vermeiden ist. — Diese Forderung bedarf also einer officiellen Berichtigung.

Extractum Ferri pomatum. Die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung dieses Extracts sowohl in Pharmacopoeen als auch nach Privat-Vorschlägen sind von Thorey (Pharmac. Zeitschrift für Russland XI, 717—722 und XII, 193—307) historisch abgehandelt und nach seinen Erfahrungen beurtheilt worden. Die älteste Vorschrift dazu traf er in der Pharmacopoe Wirtembergia von 1757 an. In Rücksicht auf die in den letzten Jahresberichten (namentlich für 1870 S. 311 und für 1871 S. 256) nach Frickhinger, Rebling, Bodemann, Buttin und Rehsteiner gemachten Mittheilungen wird es hier genügen, wenn ich die Ansichten und Resultate seiner eigenen Versuche über dieses Präparat vorlege.

Zunächst bereitete er das Extract nach Vorschrift der russischen Pharmacopoe, zufolge welcher man zu Brei verriebene saure Aepfel mit 1/6 zu kleinen Knäueln über einander gedrehten Eisendraht vermischen, 14 Tage lang unter öfterem Umrühren bei + 25° bis 30° maceriren lassen, die Masse dann einige Male mit Wasser verdünnen und auspressen, die Flüssigkeiten vermischen,

filtriren und verdunsten soll, um alle Phänomene und Producte dabei zu beobachten und ermitteln.

Während die sauren Aepfel bekanntlich Aepfelsäure, Citronensäure, Weinsäure (theils frei und theils an Basen gebunden) Gerbsäure, Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi, Pecktinstoffe, verschiedene Salze (von Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Thonerde mit organischen und unorganischen Säuren, unter den letzteren auch Phosphorsäure, Zellgewebe und Wasser je nach der Aepfelsorte und deren Reifezustand in sehr wechselnden Verhältnissen enthalten, fand Thorey in dem von der macerirten Masse abgepressten und filtrirten Liquidum

Alkohol? Essigsäure Glycerin Bernsteinsäure
Aldehyd. Fettsäuren Milchsäure Ameisensäure.

als *neu* durch Gährungsprocesse entstandene Körper, von denen dann also die Säuren ebenfalls theilweise mit Eisenoxyd in Verbindung getreten und als Eisenoxydsalze mit den erzeugten Eisenoxydsalzen der natürlichen Säuren gemengt in das Extract übergegangen seyn mussten, zugleich mit dem Glycerin, während der Aldehyd bei dem Verdunsten natürlich fortgeht, neben etwas Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure und Fettsäuren, von denen Thorey beim destillirenden Behandeln des Liquidums kleine Mengen constatiren konnte, die also bei der Maceration ungesättigt geblieben waren.

Der Grundbestandtheil des fertigen Extracts ist demnach das äpfelsaure Eisenoxyd; in sehr untergeordneter Menge enthält es die Eisenoxydsalze von der Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure, Pektinsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und Gerbsäure; und im Uebrigen findet man darin Glycerin, Zucker, Gummi, Schleim und die oben angeführten natürlichen Salze der Aepfel; an eine constante Fixirung aller dieser Bestandtheile ist wegen der ungleichen Beschaffenheit der Aepfel wohl niemals zu denken. — Den Gehalt an *Eisenoxyd* fand Thorey in dem schliesslich fertigen Extract zu nahe 6 Proc.

Hierauf unternahm Thorey mehrere Darstellungen mit Aepfelbrei und mit dem daraus abgepressten Saft in einer dem Brei entsprechenden Menge und zwar 2 Pfund Brei oder 1 Pfund Saft theils mit 2 Unzen *Eisendraht*, theils mit 1 Unze *Eisenfeile*, theils mit 1 Unze *Eisenpulver*, theils mit 2 Unzen frisch gefälltem *kohlensaurem Eisenoxydul* und theils mit 2 Unzen frisch *gefälltem Eisenoxyd*, um Aufschluss über die dadurch bedingte ungleiche Zweckmässigkeit und ungleiche Beschaffenheit des Extracts zu bekommen, worüber die Ansichten in der neueren Zeit mehr oder weniger noch auseinander gehen. Die Maceration mit dem Aepfelbrei wurde 8 und die mit dem Aepfelsaft 14 Tage lang fortgesetzt, die 10 Producte dann auf Extract bearbeitet und sowohl dessen Quantität, als auch Gehalt an Eisenoxyd darin ermittelt und auf Procente berechnet, und die Resultate waren mit

	Aepfelbrei.		Aepfelsaft.	
	Ausbeute.	Eisenoxyd.	Ausbeute.	Eisenoxyd.
Eisendraht	6,2	6,71	3	9,85 Proc.
Eisenfeile	6,3	7,22	3,6	9,55 „
Eisenpulver	8,02	6,01	5,1	6,78 „
Kohlens. Eisenoxydul	6,3	7,34	2,9	10,22 „
Eisenoxydhydrat . .	7,1	6,98	4,7	7,70 „

Diese Resultate sind selbst redend. Zunächst ersieht man aus der Uebersicht, dass mit dem Aepfelbrei bis zu ungefähr doppelt so viel Extract erhalten wird, als mit dem Aepfelsaft, und sucht sich Thorey dieses Ergebniss dadurch zu erklären, dass die Gährung mit den verschiedenen Eisensubstanzen einen anderen Verlauf nimmt, dass das Eisenpulver und das Eisenoxydhydrat am leichtesten auf die freien Pflanzensäuren agiren und die Gährung hemmen, in Folge dessen Zucker, Pektin und Schleim unzersetzt in das Extract übergehen und dessen Menge vermehren.

Der Process mit dem Aepfelsaft geht weit langsamer vor sich, weil die schweren Eisensubstanzen mehr am Boden lagern und mit den Säuren weniger in Berührung kommen; man kann ihn zwar durch Erhitzen auf + 60 bis 70° beschleunigen, aber mit Unterdrückung der Gährung, welche die neuen Säuren hervorbringt.

Man ersieht ferner daraus, dass Eisendraht keinen Vorzug vor Eisenfeile besitzt, dass aber Eisenpulver und Eisenoxydhydrat die grösste Ausbeute an Extract zur Folge haben und deswegen vorgezogen zu werden verdienen.

Endlich so erfahren wir daraus, dass das mit Aepfelsaft bereitete Extract weit reicher an Eisenoxyd ist, wie das mit dem Aepfelbrei hergestellte. Aus diesem Grunde hat man bekanntlich in neuester Zeit der Bereitung mit Aepfelsaft den Vorzug einräumen zu müssen geglaubt, inzwischen ist Thorey der Ansicht, dass ein hoher Gehalt an Eisenoxyd noch nicht allein die Güte und den medicinischen Werth des äpfelsauren Extracts bestimme, indem man denselben ja leicht künstlich beliebig höher steigern könne, sondern es ist seiner Ansicht mehr Werth darauf zu legen, ob das Eisenoxyd in dem Extract nur an die in den Aepfeln natürlich vorkommenden Pflanzensäuren gebunden ist oder zugleich auch an die bei der Maceration durch Gährungsprocesse entstehenden und oben erwähnten Säuren, und sowohl aus diesem Grunde insbesondere, als auch wegen der grösseren Ausbeute entscheidet sich Thorey für die Bereitung aus Aepfelbrei, um diesen entweder mit Eisenpulver oder Eisenoxydhydrat der Gährungs-Maceration zu unterwerfen.

Wollte man aber auf den Gehalt an Eisenoxydsalzen der bei der Maceration durch Gährung neu entstehenden Säuren keinen Werth legen, so hält Thorey die Vorschrift in der Pharmacopoea germanica für die zweckmässigste, weil sie rasch vollendet werden könne, nur scheint ihm die Forderung, dass das Extract

7 bis 8 Procent Eisenoxyd enthalten solle, zu hoch zu seyn. Diese Vorschrift besteht nämlich kurz darin, dass man 50 Theile saure Aepfel in Brei verwandelt, diesen mit zerschnittenem Stroh vermischt, den Saft daraus abpresst, diesen sedimentiren lässt, colirt und mit 1 Theil Ferrum pulveratum so lange auf einem Dampfbade erhitzt, als sich noch Eisen auflöst etc. Durch die Erhitzung bis zu + 100° wird die Lösung des Eisens sehr befördert, aber auch die Gährung und die dadurch resultirende Bildung neuer Säuren unterdrückt. — Nach dieser Vorschrift bekam Thorey von 4 Pfund und 10 Unzen ziemlich saurer Aepfel, 29 Unzen Saft und mit diesem dann 5 Unzen und 3 Drachmen (also 9,3 Proc.) Extract, welches 6,11 Procent Eisenoxyd enthielt.

In einem Nachtrage hierzu (am angef. O. S. 225) erinnert Thorey noch an die von Jonata zuerst empfohlene und nachher mehrseitig geprüfte und beurtheilte Bereitung dieses Extracts mit Vogelbeeren (Jahresb. für 1854 S. 106; für 1855 S. 97 und für 1856 S. 102) so wie nach Landerer (Jahresb. für 1855 S. 97) mit Weintrauben, und hat er auch mit den Vogelbeeren das Extract bereitet. Die Gährung war damit schon nach 4 bis 5 Tagen vollendet, die Ausbeute an Extract betrug 25,7 Procent und der Gehalt an Eisenoxyd darin doch nur 5,1¼ Procent. In Rücksicht auf die Beschaffenheit des Extracts und des Umstandes, dass man die Bereitung des Extracts aus Vogelbeeren etc. nicht ohne Grund noch in keiner Pharmacopoe angenommen habe, tritt Thorey der Ansicht von Ludwig entschieden bei, dass man den Aepfeln dazu keine andere Frucht substituiren dürfe. — Zur Bestimmung des Gehalts an Eisenoxyd in dem Extract stellt Thorey endlich folgende 3 Methoden auf:

1. Man löst das Extract in Wasser, fällt die Lösung mit Schwefelammonium aus, oxydirt das gefällte und gut ausgewaschene Schwefeleisen mit Salpetersäure, fällt nun aus der Flüssigkeit das reine Eisenoxyd mit Ammoniakliquor und bestimmt in gewöhnlicher Art das Gewicht desselben. Das Verfahren ist besonders zeitraubend und setzt auch grosse Uebung voraus, um keinen Verlust zu erleiden.

2. Man äschert das Extract in einem Porcellantiegel ein, durchfeuchtet die Asche mit etwas Salpetersäure, glüht vorsichtig bis zur Zerstörung und Entfernung dieser Säure, löst die Asche in Salzsäure, verdünnt, filtrirt, fällt das Filtrat mit Ammoniakliquor und bestimmt das gefällte Eisenoxyd wie gewöhnlich. Dieses Verfahren ist rascher zu vollenden, hat aber darin einen kleinen Fehler, dass vorhandene Thonerde und Magnesia mit dem Eisenoxyd gefällt worden, und darum hat sich Thorey bei seinen Versuchen immer der folgenden maassanalytischen Bestimmung bedient:

3. Man äschert etwa 1 Gramm des Extracts wie vorhin ein, glüht nach Durchfeuchtung mit Salpetersäure nochmals, löst nun in verdünnter Salzsäure, reducirt das Eisenchlorid in gelinder Wärme durch metallisches Zink zu Eisenchlorür, säuert die nun

farblose Lösung mit etwas Salzsäure an, verdünnt bis zu 4 bis 5 Unzen, und fügt eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali hinzu, bis die rothe Farbe desselben augenblicklich nicht mehr verschwindet. Den Titre stellt man so, dass 30 C. C. der Lösung von übermangansaurem Kali 0,20 Grammen Fe entsprechen, jeder C. C. mithin 0,0066 Grm. Fe. Das Fe wird dann natürlich auf Oxyd berechnet.

Das Verfahren von Schneider (Jahresb. für 1871 S. 257) erklärt Thorey dagegen für ganz verwerflich.

Nach der Pharmacopoea helvetica soll Aepfel-Extract in der Art bereitet werden, dass man 10 Theile Eisenchloridliquor von 1,29 bis 1,3 spec. Gewicht mit Ammoniakliquor fällt, das gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat mit 100 Theilen eines frisch aus unreifen sauren Aepfeln abgepressten Safts auf einem Wasserbade einige Stunden lang digerirt, die Lösung filtrirt und zur Extractdicke zweiten Grades verdunstet (vergl. Jahrb. für 1871 S. 256). — Zur Bereitung der

Tinctura Ferri pomati soll man ferner nach derselben Pharmacopoe 1 Theil von diesem Extract in 9 Theilen weinigem Zimmetwasser lösen und die Lösung, wenn nöthig, filtriren. Ein *Ungenannter* (Schweiz, Wochenschrift für Pharmacie XI, 323) hat nun gefunden, dass bei dem Auflösen ein weisser feinkörniger Rückstand bleibt, und dass derselbe milchsaures Eisenoxydul ist. Die Milchsäure dazu war daher schon in dem Aepfelsaft vorhanden oder darin vielleicht auch erst bei Bereitung des Extracts gebildet worden, das Eisenoxydul dazu aber erst bei dem Verdunsten durch Reduction eines Theils von Eisenoxyd entstanden. Derselbe räth desshalb, die Lösung des Extracts in dem Zimmetwasser digerirend so lange fortzusetzen, bis sich auch dieses milchsaure Eisenoxydul aufgelöst habe, damit ein so werthvoller Bestandtheil des Extracts nicht verloren gehe. — Dieses milchsaure Eisenoxydul dürfte daher auch wohl in einem mittelst metallischem Eisen und Aepfelbrei oder Aepfelsaft (nach anderen Vorschriften) bereiteten Extract enthalten und dabei in gleicher Art zu beachten seyn.

Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Unter diesem Namen hat die Pharmacopoea germanica das nach der Methode von Köhler & Hornemann (Jahresb. für 1868 S. 246 und für 1871 S. 247) resultirende Saccharat zu bereiten vorgeschrieben und den Gehalt an metallischen Eisen darin zu 3 Procent (= 4,28 Proc. FeO^3) festgestellt. Da nun Aerzte in Berlin oft das Ferrum oxydatum dialysatum in Pulverform und in Mixturen verordnen, und man im letzteren Falle entweder das obige Präparat oder das in den Preislisten von Schering und Riedel angebotene Ferrum oxydatum dialysatum liquidum mit 5 Proc. Eisen dispensirt, welche einen verschiedenen Geschmack haben, so findet es Schacht (Archiv der Pharmac. CCII, 14) der Gleichmässigkeit wegen geboten, fortan allein nur das Saccharat der deutschen

Pharmacopoe in Anwendung zu bringen, weil es das zweckmässigste Präparat dieser Art sey, sich leicht gut und von constantem Eisengehalt darstellen lasse, sich rasch und vollständig in Wasser löse, durchaus nicht styptisch schmecke und sehr leicht assimilirt werde.

Für die Bestimmung des Eisengehalts in dem Saccharat hat Schacht, gleichwie Schlegel (Jahresb. für 1871 S. 248), das Verfahren von Hager (daselbst) nicht genügend befunden, weil es keine genaue Resultate gewähre. Dagegen findet er es einfacher und sicher auf folgende Weise zu operiren:

Nachdem eine bestimmte Menge des Saccharats am besten in einer Platinschale zur Zerstörung der organischen Substanz erhizt worden ist, wird der Rückstand fein zerrieben und 2 Mal wiederholt mit reiner Salpetersäure von 1,185 spec. Gewicht übergossen und diese Säure auf einem Wasserbade davon wieder abgedunstet; dann löst man ihn in reiner verdünnter Schwefelsäure von 1,113 specif. Gewicht, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, löst den Rückstand wieder in verdünnter reiner Schwefelsäure, behandelt die Lösung in einem kleinen Kolben mit metallischem Zink bis zur Reduction des Eisens zu Oxydul, bestimmt dessen Menge durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali, von der 12,65 C. C. gerade 0,1 Grm. Eisen ausweisen.

Bei dieser Gelegenheit hat Schacht auch nachgewiesen, dass die titrirte Lösung von übermangansaurem Kali selbst in einer nur zu $^1/_3$ gefüllten Flasche nach über 1 Jahr langer Aufbewahrung zwar nach Ozon roch, sich aber weder getrübt noch ihren Titre verändert hatte.

Will man aber das Eisen gewichtsanalytisch bestimmen, so verfährt man anfangs eben so, behandelt aber die erzielte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht mit Zink, sondern fällt daraus Eisenoxyd mit Ammoniakliquor etc.

Zincum. Zink.

Zincum oxydatum. Da das *Zinkoxyd* schön *weiss* seyn soll und dasselbe daher zum Austreiben der Kohlensäure nur so stark erhitzt werden darf, dass vielleicht nicht alle Kohlensäure daraus entweicht, so sind Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) der Ansicht, dass ein schwacher Gehalt an Kohlensäure nicht zu vermeiden sey.

Album zincicum. Dass auch von der Pharmacopoea germanica unter dem Namen „Zincum oxydatum venale“ aufgenommene *Zinkweiss* der Fabriken hat nach Speidel (Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 1306) die unangenehme Eigenschaft, beim Aufbewahren allmälig körnig-sandig und dadurch unbrauchbar zu werden. Aus diesem Zustande kann es aber nach Speidel leicht wieder zurückgeführt und brauchbar gemacht werden, wenn man es in einem Tiegel gut ausglüht.

Zincun hypermanganicum. Ueber die Bereitung des seit Kurzem medicinisch angewandten *übermangansauren Zinkoxyds*

$=ZnO+Mn^2O^7$ gibt Martenson (Pharmac. Zeitung für Russland XII, 66) Folgendes an:

Zuerst versuchte Martenson die von Böttger angegebene Bereitungsweise durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit übermangansaurem Baryt: Zufolge derselben schmilzt man 2 Theile Kalihydrat mit 1 Theil fein präparirtem Braunstein gehörig zusammen, laugt die Masse mit Wasser aus, filtrirt die sich erzeugende Lösung von mangansaurem Kali durch Asbest, fällt das Filtrat mit Chlorbarium so lange, bis die grüne Farbe ganz hell geworden, wäscht den gefällten grau-violetten mangansauren Baryt anfangs decanthirend und später filtrirend gut aus, vermischt ihn nun mit vielem Wasser erhitzt in einem Kolben und leitet Kohlensäuregas hinein, bis die Flüssigkeit dunkel violett geworden, filtrirt durch Asbest und verdunstet zur Krystallisation, bei der man übermangansauren Baryt in schwarzen und in Wasser leicht löslichen Krystallen erhält, von denen man darauf 187,5 Theile in Wasser löst, die Flüssigkeit mit einer Lösung von 143,5 Theilen schwefelsaurem Zinkoxyd vermischt, nach gehöriger Umsetzung den ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt durch Asbest abfiltrirt und das Filtrat, das übermagansaure Zinkoxyd enthaltend, verdunstet.

Bei kleinen Mengen mag dieses Verfahren gut gelingen, aber bei grösseren Quantitäten vermochte Martenson durch ein tagelanges Einleiten von Kohlensäure nur sehr geringe Mengen von dem mangansauren Baryt in übermangansauren Baryt zu verwandeln, so dass er dasselbe aufgab und zur Bereitung mit übermangansaurem Silberoxyd überging, die ihm auch ein reines Präparat erzielen liess:

Das erst in 109 Theilen kaltem Wasser lösliche, aber sonst gut krystallisirende übermangansaure Silberoxyd wird erhalten, wenn 158 Theile übermangansaures Kali in einem Kolben mit 500 Theilen Wasser bis zur Lösung erhitzt, die Flüssigkeit mit einer Lösung von 170 Theilen Höllenstein in 200 Theilen Wasser vermischt, das Gemisch noch kurze Zeit erhitzt und nun langsam erkalten lässt. Das Silbersalz scheidet sich dabei als ein Krystallpulver ab, welches gesammelt wird, und aus der dann weiter und stark verdunsteten Mutterlauge wird noch etwas dazu erhalten, aber mit Salpeterkrystallen gemengt, die man mit kaltem Wasser wegnehmen kann; durch Wiederauflösen in heissem Wasser und langsames Erkalten kann man das Silbersalz in schönen, bis 1/2 Zoll langen, schwarzen und metallglänzenden Krystallen erhalten, die beim Erhitzen verpuffen, ohne ihre Krystallform zu verändern. Es löst sich schwer, aber völlig in Wasser, zersetzt sich sowohl in der Lösung als auch in Krystallen am Lichte allmälig, so dass sich diese dann nicht mehr völlig in Wasser lösen.

Für die Verwandlung dieses Salzes in das verlangte Zinksalz bedarf es nur einer Lösung von Zinkchlorür mit einem bestimmten Gehalt an Zink, wie man ihn mit dem gewöhnlichen Zincum muriaticum nicht genau genug erreicht, und verfährt man dabei

am sichersten, wenn man 143,5 Theile reines schwefelsaures Zinkoxyd ($= \dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$) in Wasser löst, die Flüssigkeit mit der Lösung von 122 Theilen Chlorbarium ($= BaCl + 2HO$) vermischt, den dabei sich erzeugenden schwefelsauren Baryt abfiltrirt, und gut nachwäscht. Das Filtrat, welches nun 68 Theile neutrales Zinckchlorür enthält, wird mit der Lösung von 227,8 Theilen übermangansaurem Silberoxyd in der 25 bis 30fachen Menge Wassers heiss aufgelöst vermischt, damit noch etwas weiter und unter Schütteln erhitzt, das sich dabei ausscheidende Chlorsilber durch Asbest abfiltrirt und das dunkel purpurfarbige Filtrat verdunstet. Bei richtigen Mengen der angeführten Materialien ist die Umsetzung wenigstens nahe zu vollständig, der Sicherheit wegen prüft man aber doch das zu verdunstende Filtrat noch, ob entweder Chlorzink oder übermangansaures Silberoxyd im geringen Ueberschuss darin geblieben waren, indem man eine kleine Probe davon mit etwas Ammoniakliquor und einigen Tropfen Alkohol bis zur Farblosigkeit erhitzt, den entstandenen braunen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert, in 2 Hälften theilt und den einen Theil mit salpetersaurem Silberoxyd und den anderen mit Salzsäure versetzt; zeigt sich durch das Silberalz noch eine Trübung, so muss noch übermangansaures Silberoxyd, und zeigt sich durch die Salzsäure noch eine Trübung, so muss noch Chlorzink zugefügt werden, in beiden Fällen gerade bis weder durch das eine noch das andere Reagens eine Trübung nicht mehr entsteht.

Die Verdunstung der völlig neutralen Flüssigkeit geschieht in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade, bis sie ölig dickflüssig geworden, worauf sie beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystallmassen werden dann noch über Schwefelsäure unter einer Glasglocke nachgetrocknet und nun in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt.

Dieses übermangansaure Zinkoxyd bildet eine schwarzbraune, metallisch glänzende Krystallmasse, zerfliesst an der Luft, löst sich sehr leicht in Wasser und die Lösung zeigt alle bekannten Reactionen übermangansaurer Salze, und lässt sich lange unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen in einer Glasröhre stösst das Salz einen purpurfarbigen Dampf aus und lässt einen porösen stahlglänzenden Rückstand

Ein von Dorvault in Paris bezogenes Zincum hyperoxydatum roch nach Chlor, löste sich zwar gut in Wasser, aber die Lösung wurde in kurzer Zeit farblos unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. — Das Präparat war also ganz fehlerhaft und unzulässig.

Cuprum. Kupfer.

Duclaux (Bullet. de la Soc. chimique 1872 und Wittstein's Vierteljahrsschrift XXII, 255) weist nach, wie man bei der Be-

stimmung so kleiner Mengen von ***Kupfer***, wie sie bei Analysen der Aschen von Pflanzentheilen vorzukommen pflegen, leicht einen Fehler machen kann, wenn man dieselbe nach der sonst besten Methode ausführt, welche darin besteht, dass man das Kupfer aus einer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt etc. und schliesslich das Kupfer in einer Platinschale durch Zink metallisch abscheidet, weil das Kupfer dann eine fest anhängende Schicht bildet, die sich leicht auswaschen und ohne Verlust wägen lässt. Nun aber hat Duclaux gefunden, dass die Platinschale, wenn die Operation öfter darin wiederholt wird, eine eigenthümliche Veränderung im Gewicht zeigt, indem dasselbe während der Operation ein wenig zunimmt, und beim Glühen wieder auf das frühere wieder zurückkehrt, aber dann beim Verweilen auf der Wage langsam wieder höher wird, und resultirt mithin bei Nichtbeachtung dieser Verhältnisse leicht ein entsprechender Fehler in der Bestimmung. Die Ursache liegt nach seinen Versuchen darin, dass bei der Reduction durch Zink sich Wasserstoff entwickelt, und von diesem sich ein kleiner Theil mit dem Platin in dessen Oberfläche vereinigt, wodurch die Gewichtszunahme erfolgt, welche dann beim Glühen durch Verflüchtigen des Wasserstoffs wieder verschwindet, während aus der Verbindung schwammiges Platin zurückbleibt, welches die grauen und leicht wegwischbaren Flecke in der Platinschale bildet, die wohl jeder aufmerksame Chemiker beim Glühen beobachtet haben wird.

Will man den daraus für die Bestimmung des Kupfers resultirenden Fehler vermeiden, so setzt man nach Duclaux die Platinschale mit dem darin gefällten und mit Weingeist gewaschenen Kupfer einer Temperatur von + 100° bis zum völligen Austrocknen aus, stellt sie auf die Wage, wägt 1 Stunde nachher, löst nun daraus das Kupfer mit einigen Tropfen Salpetersäure auf, wäscht mit Alkohol die Lösung völlig aus, trocknet die Schale bei + 100° und wägt sie wieder, worauf die Differenz in den Gewichten möglichst genau die Menge des vorhandenen Kupfers ausweist.

Mit diesen Vorsichtsregeln hat Duclaux den geringen Gehalt von Kupfer in den Cacaosamen (S. 157) bestimmt.

Plumbum. Blei.

Lithargyrum alcoholisatum. Die präparirte *Bleiglätte* ist Rehsteiner (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 223) im amerikanischen Handel mit 32 Proc. eines in Essigsäure unlöslichen Körpers verfälscht vorgekommen, der ihm Ziegelmehl zu seyn scheint.

Plumbum carbonicum. Gleichwie Bannow & Krämer (Jahresb, für 1872 S. 324) hat nun auch Lorscheid (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 21) ermittelt und constatirt, dass die bei der Fabrikation oft auftretende rothe

Färbung des *Bleiweisses* nicht von fremden Metallen abhängig ist, sondern dass das Rothfärbende nur aus Verbindungen von Blei und Sauerstoff besteht, unter denen auch Bleisuperoxyd vorkommt. Es standen ihm zu dieser Erforschung grosse Mengen des roth gefärbten Bleiweisses zu Gebote, so dass darüber nun kein Zweifel mehr vorhanden ist.

Eben so erkennt Lorscheid die Angabe von Bannow und Krämer als richtig an, dass das Auftreten der rothen Färbung einem mangelhaften Processe bei der Fabrikation zuzuschreiben sey. Aber während diese Chemiker den Fehler in der Fabrikation nicht erkannten, hat ihn Lorscheid jetzt aufgefunden, und er besteht einfach in einem Mangel an Kohlensäure, und seitdem diese in genügender Menge zur Concurrenz gebracht wurde, ist die Rothfärbung nicht mehr vorgekommen, und konnte selbst dadurch ein rothgefärbtes Product in rein weisses Bleiweiss verwandelt werden.

Da, wo Lorscheid die Rothfärbung des Bleiweisses beobachtete (bei Münster), wird dasselbe nämlich in der Art fabricirt, dass man in einer Kammer mit gewölbter Decke auf Holzgestellen, ähnlich wie in Trockenstuben dünne Platten von Blei aufhängt. Die Dämpfe von Essigsäure werden in einer kupfernen Retorte, die ausserhalb der Kammer liegt, erzeugt und durch ein Rohr in dieselbe geleitet. Gleichzeitig strömt durch Verbrennen von Coaks gebildete Kohlensäure in die Kammer. Das Verbrennen dieses Coaks geschieht in einem Kohlenbecken, welches unter einer trichterförmig erweiterten Röhre geschoben wird, die die Kohlensäure in die Kammer führt. Bei näherer Beobachtuug zeigte es sich nun, dass durch letzteres Rohr, welches die Kohlensäure einführen sollte, häufig Essigdämpfe ausströmten und das Eindringen der Kohlensäure verhinderten, und zwar weil das Kohlenbecken mit den verbrennenden Coaks nicht unmittelbar an den Rand der trichterförmigen Erweiterung anschloss, und seit dieser Anschluss gehörig hergestellt worden, und dadurch eine genügende Menge von Kohlensäure zur Concurrenz gebracht wird, erzeugt sich kein rothgefärbtes Bleiweiss mehr.

Da, wo die Fabrikation in der frühern Art in Töpfen geübt wird, muss also, wenn sich darin ein rothgefärbtes Bleiweiss erzeugt, wie Bannow & Krämer angeben, eine mangelhafte Gährung der die Töpfe zur Erwärmung umgebenden organischen Masse stattfinden, welche nicht Kohlensäure genug zur Concurrenz bringt. Nachdem aber nun die Ursache gefunden worden ist, kann auch hier geholfen werden.

Emplastrum Lithargyri compositum. Die Vorschrift der Pharmacopoea germanica zur Bereitung dieses Pflasters hat Münch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 346) bewährt und nur in so fern noch verbesserlich gefunden, dass man der Masse noch 2 Theile Wasser hinzufügen möge, weil sich bei der Verwendung eines trocknen einfachen Blattglättepflasters die Gummiharze

leicht ausscheiden, während dieses durch das Wasser völlig verhindert (Jahresb. für 1869 S. 393) und ein ganz homogenes Pflaster erzielt werde. Durch Kochen mit Wasser soll man auch ein in jener Art missrathenes Pflaster völlig verbessern können.

Bismuthum. Wismuth.

Mehu (Annuaire pharmaceutique 1873 p. 23) hat gefunden dass, wenn man ein arsenikhaltiges *Wismuth* in einer Proberöhre von Glas in einer Spiritusflamme zum Schmelzen und angemessen darüber hinaus erhitzt, das Arsenik daraus hervorkommt, sich ausserhalb des schmelzenden Metalles zu arseniger Säure oxydirt und diese sich zu einem weissen Kreis von deutlich erkennbaren Octaëden verdichtet. Ein Gehalt an Schwefel gibt einen solchen Kreis nicht, weil er in Gestalt von schwefliger Säure fortgeht, und ist Arsenik zugleich vorhanden, so erhält man einen Kreis von mit Arsenik (Schwefelarsenik ?) gemengter arseniger Säure. Mehu will dieses Verhalten nun zwar nicht für eine in allen Fällen ausreichende Prüfung des Wismuths auf Arsenik und namentlich nicht auf Schwefel ausgeben, aber doch für ein eben so einfaches und practisches als sehr weit reichendes Verfahren, um vorläufig Arsenik und Schwefel in den Wismuth zu erkennen.

Dann hat Mehu ein pyrochemisches Verfahren ermittelt, um Wismuth völlig von Schwefel und Arsenik zu befreien. Dasselbe ist zwar mit einem nicht unerheblichen Verlust an Wismuth verbunden, so dass man nach dem Lösen des Wismuths in Salpetersäure zur Bereitung des Bismuthum subnitricum, als hauptsächliche pharmaceutische Verwendung dieses Metalls, die so einfache und öconomische Ausscheidung des Arseniks nach Loos (Jahresb. für 1866 S. 231) vorzuziehen wohl Veranlassung haben könnte, aber bei dieser Vorabfällung wird man den sehr gewöhnlichen Gehalt an Schwefel in Wismuth nicht ganz los, indem sich dieser grösstentheils beim Auflösen in Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt und diese in die Präparate mit eingeht. In so fern hat also Mehu's Methode ihre wichtigen Vorzüge. Dieselbe besteht in der Verwandlung des Wismuths in eine Legirung desselben mit Kalium oder Natrium oder der leichten Schmelzbazkeit wegen mit beiden zugleich, und in eine Schlacke, welche dann alle genannten fremden Körper einschliesst, nach deren Entfernung das Wismuth noch von Kalium und Natrium zu befreien ist, was sehr leicht geschieht.

Zu seinen Vorversuchen schmolz Mehu ein Gemisch von 2 Theilen fein pulverisirtem Wismuth und 1 Theil Tartarus natronatus zusammen, mässig anfeuernd und schliesslich bis zur Weissglühhitze zur völligen Aussonderung der Legirung von der oberen Schlackenschicht, für die Praxis gibt er aber die folgende billigere Vorschrift:

Man erhitzt das zu reinigende metallische Wismuth in einem möglichst flachbodigen irdenen Gefäss erheblich über seinen

Schmelzpunkt hinaus und erhält es in diesem Zustande, bis etwa $^1/_4$ von dem Wismuth sich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt hat, während arsenige und schweflige Säure einem grossen Theil nach dabei wegrauchen. Nach dem Erkalten wird das rückständige Wismuth fein pulverisirt, das Pulver mit dem gesammelten Wismuthoxyd und darauf mit $^1/_4$ so viel schwefelsäurefreien kohlensauren Kali, als das ursprünglich angewandte Wismuth betrug, so wie mit angemessenen Mengen von Seifenpulver und reiner Kohle innig vermischt, das Gemisch in einen Tiegel, der nur zu $^5/_6$ damit gefüllt wird, gebracht und darin bis zur Anfüllung mit Kohlenpulver überdeckt. Der so beschickte Tiegel wird nun 1 Stunde lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, und könnte man dann wohl das schmelzende, Kalium und Natrium enthaltende Wismuth unter der Schlackendecke in ein geeignetes Gefäss ausfliessen und in diesem erstarren lassen, aber es ist zweckmässiger, wenn man den Tiegel ruhig gestellt erkalten lässt, nun die Metallmasse herausnimmt, die Schlacke davon mechanisch durch Abklopfen etc. entfernt und schliesslich die Oberfläche der Metallmasse mit Sand ganz rein und blank scheuert, um aus derselben endlich das Kalium und Natrium zu entfernen. Diese Entfernung kann wohl dadurch geschehen, dass man die Metallmasse in kaltes Wasser legt, bis sie darin kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, dann wäscht und trocknet, wozu man aber dieselbe nicht pulvert, auch kann man die Metallmasse an der Luft liegen lassen, bis sich die daran erzeugenden und entfernten Oxyde von Kalium und Natrium nicht mehr wieder erzeugen, worauf das Wismuth eine poröse Masse bildet; aber zweckmässiger ist es, wenn man die Metallmasse in einem möglichst flachbodigen Porzellangefäss erhitzt, wobei sich dann Kalium und Natrium oben auf dem schmelzenden Wismuth als Oxyde ansammeln, um entfernt werden zu können. So lange das Wismuth noch Kalium und Natrium enthält, schmilzt es unter den Oxyden derselben mit weisser spiegelnder Oberfläche, aber nach Entfernung derselben entstehen Oxyde desselben, wodurch dieselbe eine braungelbe Färbung bekommt. Bei diesen Punkt lässt man erkalten, um darauf die Oxyde von Kalium und Natrium mit Wasser abzuwaschen. Inzwischen behält das Wismuth aber dann doch noch 3 bis 5 Proc. Kalium und Natrium, in Folge welcher es beim Aufbewahren ein schmutziges Ansehen bekommt und auch Wasser alkalisch macht. Für die Verwendung des Bismuthum subnitricum hat dieser Gehalt keine Bedeutung, man kann ihn aber auch entfernen, wenn man das gepulverte Wismuth mit ein wenig Salpeter zusammenschmilzt, oder wenn man es schmilzt und mit einem Holzstabe darin rührt. — Kupfer und Blei können auf diese Weise nicht aus dem Wismuth entfernt werden.

Bismuthum subnitricum. Ueber die Vorschrift der Pharmacopoea germanica zur Prüfung dieses Präparats auf Arsenik, nach welcher man dasselbe mit seiner gleichen Gewichtsmenge concen-

trirter reiner Schwefelsäure bis zum völligen Austreiben des Salpetersäure erhitzen und in der mit der 6fachen Menge Wasser verdünnter Masse das Arsenik in derselben Weise aufsuchen soll, wie in der Salzsäure, für welche das Verfahren im vorigen Jahresberichte S. 266 genau beschrieben mitgetheilt worden ist, gibt Schacht (Archiv der Pharmacie CCII, 99) an, dass auf dem Silberpapier ein starker schwarzer Fleck erzeugt werde, während der Marsh'sche Apparat durchaus keine Spur von Arsenik darin zu erkennen gebe. Eine Bildung von Schwefelsilber konnte dabei nicht stattgefunden haben, weil der mit der Lösung von Bleizucker befeuchtete Baumwollenstopfen völlig ungefärbt geblieben war. Er findet es ferner erforderlich, die mit der concentrirten Schwefelsäure erhaltene Masse nicht bloss, wie die Pharmacopoe angibt, mit der 6fachen Menge Wasser einfach zu verdünnen, sondern einfach damit zu zerreiben, weil sich sonst zahlreiche kleine Klümpchen bildeten, indem der Rückstand in Berührung mit Wasser sich wie ein hydraulischer Mörtel verhalte und steinhart werde.

In dieser Mittheilung erscheint es etwas unsicher, ob wir den erwähnten schwarzen Fleck als von Arsenik herrührend ansehen und danach die Prüfung für empfindlicher halten sollen, wie die im Marsh'schen Apparate.

Veranlasst durch die projectirte Verfassung einer *Pharmacopoea europaea* hat ferner Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 133—150) seine früheren Studien über die Herstellung, Beschaffenheit und Prüfung dieses Präparats (Jahresb. für 1862 S. 137 und für 1864 S. 124) theilweise wiederholt und weiter fortgesetzt.

Nachdem er zunächst an seine Erfahrungen, wie man sowohl durch Rühren einer angemessen verdunsteten Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd ein arsenikfreies klein krystallisirtes Salz als auch durch sorgfältiges Vorabfällen mit Wasser (welches Verfahren übrigens J. de Loos – Jahresb. für 1866 S. 231 — angehört) eine arsenikfreie Lösung von neutralem salpetersauren Wismuthoxyd erzielen kann, erinnert hat, kritisirt er die Vorschrift der Pharmacopoea germanica zu dem obengenannten Präparat dahin, dass sie darin am unrechten Orte einige Zeilen zu sparen gesucht und durch ihre lakonische Kürze den Werth des erzielten Präparats wesentlich beeinträchtigt habe. Diese Vorschrift dürfte hier als wohl schon allgemein bekannt vorausgesetzt werden können.

Zunächst findet er es darin ungenügend, dass man die ganze concentrirte Lösung des Wismuths in Salpetersäure mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnen und dann nach dem Absetzen klar abgiessen soll, ohne die Bedeutung des Absatzes anzuführen, weil die Verdünnung dem Zweck nicht entsprechend sey, indem der Absatz so gering ausfalle, um in einem tiefen Gefässe kaum gesehen werden zu können, und weil von dessen vollständiger Ent-

fernung durch Filtration der ganze Werth dieser Behandlung bedingt werde.

Dann erklärt er die Vorschrift für mangelhaft, dass sie der abgeklärten und zu verdunstenden Wismuthlösung keine Salpetersäure zusetzen lässt, um eine sonst unvermeidlich dabei erfolgende Ausscheidung von basischen Salzen zu vermeiden, und dass nach dem Verdunsten nicht verlangt wird, die Flüssigkeit bis zum Erkalten zu rühren, um durch eine gestörte Krystallisation ein klein krystallisirtes Salz zu erzielen und einen etwaigen Rest von Arsenik in der Mutterlauge zurückhalten.

Endlich kann nach ihm die vorgeschriebene Art der Bereitung des Präparats aus dem krystallisirten Salze für jede Darstellung namentlich ungleicher Mengen nur ein in den relativen Verhältnissen mehr oder weniger verschiedenes Product in Gefolge haben, theils weil es schwer hält, die Krystalle fein zu zerreiben und dann mit 4 Theilen Wasser ohne Verlust in das siedende Wasser einzutragen, theils wegen der ungleichen Dauer der Zeit, in welcher kleinere und grössere Mengen, namentlich bei verschiedenen Lufttemperaturen, bis zum Abfiltriren des Präparats erkalten, und insbesondere noch wegen der Unbestimmtheit, wie und mit viel Wasser das Auswaschen geschehen soll. Und um dieses practisch zu constatiren, hat Rieckher aus einerlei Salz 4 Mal nach einander das Präparat in der von der Pharmacopoea germanica unsicher beschriebenen Art und 1 Mal nach Löwe's Angaben (Jahresb. für 1858 S. 130) dargestellt und dabei nicht allein so verschiedene Ausbeuten, wie

a) 48,6 b) 53,6 c) 52 d) 37 und nach Löwe 53,14

Procent vom angewandten krystallisirten Salz erhalten, sondern er hat dieselben so ungleich zusammengesetzt befunden, wie folgt

	a	b	c	d	Löwe
BiO^3	81,630	84,525	84,855	80,046	84,855
NO^5	15,785	12,160	9,833	14,120	11,493
HO	2,585	3,315	5,312	5,834	3,652

Nun aber sind 5 verschiedene, nach zulässigen chemischen Formeln scharf begrenzt zusammengesetzte basische Salze von Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser bekannt, welche in Procenten enthalten:

	BiO^3	NO^5	HO
$\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}^3 + \dddot{Bi}\dot{H}^3$	71,05	24,82	4,13 = 100
$\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}^3 + 2\dddot{Bi}\dot{H}^3$	76,32	17,76	5,92 = 100
$\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}^3 + 3\dddot{Bi}\dot{H}^3$	79,25	13,83	6,92 = 100
$\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}^3 + 4\dddot{Bi}\dot{H}^3$	81,12	11,33	7,55 = 100
$\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}^3 + 5\dddot{Bi}\dot{H}^3$	82,41	9,59	8,00 = 100,

und ist es klar, dass kein von den von Rieckher dargestellten Präparaten einer bestimmten Verbindung entspricht, sondern alle variirende Gemische der bestimmten Verbindungen sind, denen

sich aber auch noch da, wo der Gehalt an Wismuthoxyd über 82,41 Procent hinausgeht, mechanisch beigemengtes Wismuthoxydhydrat hinzugesellt. — Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung dieses Präparats hat dagegen Rieckher befriedigt.

Rieckher hat in den Ausstellungen an der Vorschrift zur Bereitung des in Rede stehenden Präparats in der Pharmacopoea germanica im Wesentlichen offenbar Recht, und namentlich ist es schon die verlangte Behandlung des neutralen Salzes mit siedendem Wasser, welche nur ein für jede Bereitung variirendes Präparat im Gefolge haben kann; allein, anstatt nun auf die von Becker, Janssen (Jahresb. für 1854 S. 109 etc.) und mehreren Anderen eben so mühsam und gründlich wie völlig ausreichend festgestellten Thatsachen eine für die Aufnahme in Pharmacopoeen geeignete und unfehlbar verfasste Vorschrift zu formuliren, nach welcher man das Präparat stets von bestimmter Zusammensetzung (am empfehlenswerthesten nach der Formel $\dddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}^3 + 3\dddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\dot{\mathrm{H}}^3$, weil das ursprünglich eingeführte und dann lange angewandte Präparat nachgewiesenermaassen — Jahresb. für 1864 S. 116 — gerade diese Zusammensetzung gehabt hat) leicht, sicher und vortheilhaft darstellen kann, hält er es in Anbetracht der Schwierigkeiten, dasselbe immer von constanter Beschaffenheit hervorzubringen, für zweckmässiger, dieses Präparat aus dem Arzneischatz ganz auszuschliessen und dafür ein

Bismuthum carbonicum als Heilmittel einzuführen und dasselbe den Aerzten zur Prüfung zu empfehlen, aus der sich, wie er glaubt, eine gleiche Anwendbarkeit ergeben dürfte. Ein Bismuthum carbonicum, anscheinend nach dem Verfahren von Umney (Jahresb. für 1864 S. 162) dargestellt, ist übrigens schon von Dr. Hannon als Heilmittel empfohlen worden, scheint aber nirgends eine allgemeine Bedeutung erlangt zu haben.

Rieckher stellte dieses Salz aus dem krystallisirten salpetersauren Wismuthoxyd mit einfach- und nach Waeber (Jahresb. für 1866 S. 234) mit doppelt kohlensaurem Natron in der Weise dar, dass er 500 Grammen des krystallisirten Salzes mit 200 Grammen officineller reiner Salpetersäure und 400 Grammen Wasser in Lösung brachte und eine solche Flüssigkeit kalt mit der Lösung von entweder 600 Grammen eines schwefelsäure- und chlorfreien krystallisirten *einfach* — oder von 350 Grammen *zweifach* kohlensauren Natrons (beide äquivalent der vorhandenen Salpetersäure) vermischte. In beiden Fällen bildete sich unter brausender Entwickelung von Kohlensäure ein weisser Niederschlag, der im ersteren Falle dicht, leicht auswaschbar und zu trocknen war, sich im zweiten Falle aber sehr voluminös und nur schwierig auswaschbar zeigte.

Bei der Analyse fand Rieckher das mit einfach-kohlensaurem Natron bereitete Präparat nach der Formel $\mathrm{BiO^3} + 2\mathrm{CO^2} + \mathrm{HO}$ zusammengesetzt, wonach er es als neutrales kohlensaures

Wismuthoxyd betrachtet, worin 1 Atom Kohlensäure durch 1 Atom Wasser ersetzt ist, und worin 81,4 Procent Wismuthoxyd mit 15,44 Proc. Kohlensäure und 3,16 Proc. Wasser verbunden sind, während das mit doppelt kohlensaurem Natron ausgefällte Präparat einen Gehalt von 89,095 Procent Wismuthoxyd auswies und daher 1 Atom Kohlensäure weniger gebunden zu haben schien. Dieses letztere verwirft Rieckher für den Arzneigebrauch und er will nur das mit einfach kohlensaurem Natron dargestellte Präparat als Heilmittel angewandt wissen. Die Herstellung dieses Präparats dürfte kaum leichter seyn, wie die des basisch salpetersauren Salzes; denn hat man auch die Lösung des metallischen Wismuths in Salpetersäure nach Loos durch Vorabfällung mit Wasser von Arsnik befreit und dann einen etwaigen Gehalt an Kupfer, Eisen und Mangan beim Krystallisiren in der Mutterlauge zurückgelassen, so gehen doch Blei und Silber in der durch Salpetersäure sehr sauren Flüssigkeit mit in die Krystalle und aus diesen wiederum als Carbonate etc. in das fertige Präparat über (Jahresb. für 1871 S. 265). Die Entfernung des Bleis und Silbers aus den Krystallen ist allerdings wohl möglich, führt aber zu umständlichen Behandlungen, welche bei der Anwendung zu dem Bismuthum subnitricum gar nicht erforderlich sind, weil sie in der davon abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Ausserdem bindet das Wismuthoxyd die Kohlensäure nur so lose, dass diese durch geringfügige Abweichungen in der Temperatur und beim Auswaschen mehr oder weniger davon weggeht, und konnte daher Lefort (Jahresb. für 1864 S. 162) den Gehalt an Wismuthoxyd in 6 von Umney selbst auf einerlei Weise bereiteten Proben des Bismuthum carbonicum von 86,16 bis 89 Proc. variirend finden.

Bismuthum valerianicum. Wegen des *valeriansauren Wismuthoxyds* berichtigt Schacht (Archiv der Pharmacie CCII, 97) einen von ihm früher (Jahresb. für 1869 S. 281) begangenen Irrthum, welcher darin besteht, dass er dem nach Duflos' Verfahren dargestellten Präparat die Formel $\ddot{\mathrm{Bi}}\,\mathrm{Vl} + 3\dot{\mathrm{H}}$ beilegte, welche einen Gehalt von 79,46 Proc. Wismuthoxyd einschliesst, während er es jetzt wirklich nach der schon von Wittstein dafür ermittelten Formel $\ddot{\mathrm{Bi}}^{3}\bar{\mathrm{Vl}}^{2} + 4\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt gefunden hat, welche einen Gehalt von nur 75,8 Proc. Wismuthoxyd besitzt.

Die Pharmacopoea germanica hat bekanntlich dieses Präparat aufgenommen, zur Bereitung das Verfahren von Duflos vorgeschrieben und verlangt, dass dasselbe, wenn man es unter wiederholten Durchfeuchten mit Salpetersäure glühe, schliesslich etwa 79 Proc. Wismuthoxyd zurücklasse. Dieser grosse Gehalt an Wismuthoxyd ist wahrscheinlich den Angaben von Schacht entnommen und muss er jedenfalls nun auf 75,8 herabgesetzt werden.

Nach dem von der Pharmacopoe zur Prüfung vorgeschriebenen Verfahren hat Schacht ferner ungeachtêt aller Sorgfalt kein befriedigendes Resultat erhalten können, weil nach dem Befeuchten mit Salpetersäure auch beim vorsichtigsten Erhitzen ein Spritzen und folglich ein Verlust gar nicht zu vermeiden steht. Dagegen glückte ihm die Bestimmung völlig befriedigend, als er die abgewogene Menge von dem Präparate in einem Porcellantiegel mit reiner Salpetersäure übergoss, das Gemenge auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstete und den Rückstand vorsichtig anfeuernd bis zur völligen Zersetzung glühte, zuletzt aber möglichst stark, weil die letzten Antheile von der Salpetersäure nur schwer auszutreiben sind.

Stannum. Zinn.

Bei der Untersuchung des *Stanniols*, welches bekanntlich zur Verhüllung der Körke auf Flaschen mit Wein, Liqueuren und anderen Getränken, so wie zum Einschliessen von Käse etc. so häufig angewendet wird, hat Wittstein (Polyt. Journal CCVIIII, 341) ähnliche Resultate wie Vogel und Hager (Jahresb. für 1370, S. 325) erhalten. Er fand in dem Stanniol auf Flaschen mit Champagner 90,13, mit Liqueur 91,33, mit Senf 92,4, mit Mineralwasser 93,1 und mit Bier 94,2 bis 99,4 Procent Blei, also weit mehr, wie die genannten Chemiker und in dem letzteren Falle fast nur Blei. Ebenso fand er in dem Stanniol von Käse einen grossen Gehalt an Blei. Aber während jene Chemiker gerade keine erheblichen nachtheiligen Folgen davon befürchten zu dürfen glaubten, ist Wittstein der Ansicht, dass dadurch acutere Bleivergiftungen veranlasst würden, als durch das anhaltende Schnupfen des in bleihaltigen Stanniol eingeschlossenen Schnupftaback oder durch den anhaltenden Gebrauch bleihaltiger Haarfärbemittel. — Es ist gewiss nicht die kleine Menge schädlich, welche man auf einmal mit verschluckt, wohl aber die öftere Wiederkehr derselben.

Hydrargyrum. Quecksilber.

Quecksilber-Dispensations-Gefäss. Um die bekannte Schwierigkeit, kleine Mengen von Quecksilber im Handkaufe, beim Receptiren und Defectiren genau abzuwägen, wesentlich zu erleichtern, hat Leiner (Archiv der Pharmacie CCII, 18) eine gewiss sehr einfache und zweckmässige Vorrichtung angegeben. Dieselbe hat dieselbe Construction, wie die wohlbekannten Spritzflaschen für chemische Arbeiten, nur ist sie angemessen kleiner, die bogenförmig herabgebogene und dünn ausgezogene Ausflussspitze etwas länger; die Einblaseröhre besteht aus 2 geraden kurzen Glasröhren-Stücken, die durch einen erforderlich langen Caoutchoucschlauch mit einander verbunden sind. In die Flasche bringt man etwa 150 bis 180 Grammen Quecksilber, und durch ange-

messenes Einblasen von Luft kann man dann mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit die kleinsten Mengen von Quecksilber auf die Wage oder in ein darauf tarirtes Gefäss bringen, wie in keiner anderen Art. Die Vorkehrung wird selbstverständlich zu jedem wiederkehrenden Gebrauch bei Seite gestellt und bedarf sie nur einer Nachfüllung mit Quecksilber von Zeit zu Zeit.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Die im vorigen Jahresberichte S. 330 nach Leboeuf referirte rasche Tödtung des Quecksilbers durch Schütteln mit Mandelöl scheint Magnes-Lahens entdeckt zu haben, indem derselbe jetzt (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVII, 220) angibt, dass er sie schon 1860 der „Acad. des Sciences de Toulouse" mitgetheilt, seitdem immer mit bestem Erfolge angewandt und auch Lebeouf sie bewährt gefunden habe. Nach seinen Versuchen ist es nicht die chemische Zusammensetzung, wodurch ein Fett das Tödten des Quecksilbers rascher wie ein anderes erreichen lässt, sondern es ist dabei die Consistenz der Fette ein wesentliches Moment und zwar in der Art, dass das Tödten mit flüssigen Fetten (fetten Oelen) ungleich rascher wie mit weichen und mit diesen wiederum rascher als wie mit harten Fetten erfolgt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man ein festes Fett bis zum Schmelzen erwärmt und dann mit dem Quecksilber verarbeitet, indem sich dieses nun ungleich rascher und bis zum Unsichtbarwerden zertheilt, aber beim Erkalten kommen dann Quecksilberkügelchen dadurch wieder zum Vorschein, dass die die mikroskopischen Quecksilberkügelchen einschliessenden Fetthüllen erstarren, dabei zerreissen und die Kügelchen wieder zu grössern cohäriren.

An der Spitze steht nun jedenfalls das fette Mandelöl als Divisor Hydrargyri und hat Magnes-Lahens die graue Quecksilbersalbe seit 1860 daher stets auf die Weise bereitet, dass er allemal 1000 Theile Quecksilber mit 20 Theilen Mandelöl in einem flachbodigen Mörser oder irdenem Kochtopf mit einem hölzernen Agitakel tüchtig verreibt; nach 12 bis 15 Minuten, wo fast kein Quecksilberkügelchen mehr sichtbar ist, setzt er 200 Theile geschmolzenes Schweineschmalz zu und das Verreiben fort, bis eine vollständige Tödtung des Quecksilbers stattgefunden hat, wozu gewöhnlich nur eine Zeit von 1 Stunde nöthig sein soll.

Seitdem aber die französische Pharmacopoe ein benzoirtes Fett (Jahresb. für 1871 S. 437) zu dieser Salbe vorschreibt, hat Magnes-Lahens seine Methode dahin abgeändert, dass er gleich anfangs die 1000 Theile Quecksilber mit 20 Theilen Mandelöl und 20 Theilen Perubalsam verreibt, wobei eine noch weit schnellere Tödtung erreicht werden soll, und dann mit 200 Theilen geschmolzenem und 780 Theilen ungeschmolzenem Schweineschmalz in gleicher Weise weiter operirt. Der Perubalsam ersetzt die Benzoe weit besser sowohl wegen des angenehmen Geruchs als auch wegen seines kräftigen Schutzes gegen Ranzigwerden.

Chloretum hydrargyricum. Beim stark drückenden Zerreiben des *Quecksilberchlorids* in einem Porcellanmörser mit einigen Tropfen eines 90procentigen Alkohols an einem dunklen Ort hat Meniere (Journ. de Pharm. d'Anvers XXVIII, 529) ein auffallendes Leuchten beobachtet und theilt er diese Beobachtung in der Meinung mit, dass ein Phosphoresciren beim Quecksilberchlorid noch nicht bemerkt worden sey.

Bullot (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIX, 201) hat eine Portion Quecksilberchlorid in Gestalt von Pulver zugesandt bekommen, welches ein schmutziges Ansehen hatte, was er beim ersten Anblick von einer bei der Verpackung hinzugekommenen Verunreinigung ableitete, bis er bei einer genaueren Untersuchung die Ursache des Ansehens in einer Beimischung von 0,3 Procent fremder Stoffe und darunter von 0,1 Procent Rosanilin begründet fand.

Dieses Sublimatpulver löste sich wie gewöhnlicher Sublimat ohne Farbe in Wasser und liess dabei nur einige kleine gelbe Partikelchen zurück. Aether gab damit eine schwach rosafarbige Lösung und Alkohol bildete damit, ebenfalls mit Zurücklassung von gelblichen Partikelchen eine rothe Lösung, welche sich dann noch allmälig sehr intensiv roth färbte. Chloroform zeigte keine Reaction. Salpetersäure und Salzsäure färbten sich mit dem verdächtigen Sublimat. Hieraus folgerte Bullot, dass der Sublimat wohl Rosanilin enthalten müsse, eine Base, welche bekanntlich an und für sich farblos ist, aber schön gefärbte Salze bildet, wodurch sich die dasselbe constatirenden Färbungen und Entfärbungen erklären, welche schon bei den vorhergehenden Prüfungen vorgekommen sind und im Folgenden noch vorkommen werden. So wurde die rothe Lösung in Alkohol beim Versetzen mit Ammoniak sofort farblos, natürlich unter Abscheidung von weissem Präcipitat. Als Bullot dann den unreinen Sublimat in einem Ueberschuss von Jodkalium löste, blieb das Rosanilin und andere nicht bestimmte Körper zurück. Dieser Rückstand trat das Rosanilin an Alkohol mit rother Farbe ab. Aether färbte sich damit nur röthlich, wenn er etwas Alkohol enthielt, weil Rosanilin in Aether unlöslich ist.

Bullot ist gewiss ganz richtig der Ansicht, dass dieses Quecksilberchlorid aus den Quecksilber-Abfällen bei der Bereitung der Anilinfarben gewonnen werde und dadurch das Rosanilin hinein gekommen sey.

Aethylo-Hydrargyrum chloratum s. *Hydrargyrum aethylochloratum.* Das im vorigen Jahresberichte S. 333 als ein neues Arzneimittel abgehandelte *Quecksilberäthylchlorid* wird bereits in der vormals Schering'schen chemischen Actien-Fabrik zu Berlin dargestellt und offerirt, und gibt Schering (Buchn. N. Repert. XXII, 309) Folgendes darüber an:

Es bildet weisse, stark glänzende und beim Pressen lebhaften Metallglanz annehmende Schuppen, riecht eigenthümlich ätherisch und bald widrig werdend, löst sich wenig in Wasser, schwer in

kaltem Alkohol und Aether, reichlich in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab. Es verflüchtigt sich ferner schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell und sehr rasch beim Erwärmen ohne vorheriges Schmelzen und ohne Rückstand. Beim raschen Erhitzen auf Platinblech verbrennt es mit schwacher Flamme und die sich dabei entwickelden Dämpfe riechen widrig und erzeugen auf der Zunge einen metallischen Geschmack. Es ist sehr giftig und muss daher und wegen seiner grossen Flüchtigkeit mit der äussersten Vorsicht behandelt werden. Sehr characteristisch ist es für dieses Präparat, dass es Eiweiss nicht fällt, in welcher Lösung sich dasselbe auch befindet, und gilt dieses sowohl für das Eiweiss der Hühnereier, als auch für das im Blutserum im Harn etc. In der Medicin wird es an Stelle des Quecksilberchlorids in denselben Dosen, wie dieser, mit Erfolg angewandt.

Das Präparat kann als rein angesehen werden, wenn es sich leicht und völlig verflüchtigen lässt, wenn es sich vollkommen in siedendem Alkohol auflöst, und wenn diese Lösung nur eine schwache Reaction auf Chlor gibt, und durch Kalilauge kein Quecksilberoxyd abscheidet.

Jodetum hydrargyricum s. *Hydrargyrum jodatum rubrum*. Zur Bereitung dieses *Quecksilberjodids* findet Williams (The Chicago Pharmacist. Mai 1873 p. 140) die gewöhnliche Bereitung durch doppelte Zersetzung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium in so fern unpractisch, dass das erstere dazu eine unangenehm werdende grosse Menge von Wasser erfordert, und empfiehlt er daher die Wassermenge zur Lösung des Quecksilberchlorids durch einen Zusatz von Chorammonium zu vermindern und demzufolge 4 Theile Quecksilberchlorid mit 2 Theilen Chlorammonium in der eben nöthigen Menge von Wasser zu lösen, die Flüssigkeit mit einer Lösung von 5 Theilen Jodkalium zu vermischen, das sich dabei ausscheidende rothe Jodid dann in gewöhnlicher Weise zu waschen und zu trocknen.

Die Menge des Wassers zur Lösung des Quecksilberchlorids wird durch den Zusatz von Salmiak in Folge der Bildung des leicht löslichen sogenannten Alembrothsalzes jedenfalls sehr vermindert, ob aber die Vorschrift in anderen Beziehungen eine vortheilhafte genannt werden kann, möge man selbst nach folgenden Thatsachen beurtheilen:

Das Chlorammonium hindert die Bildung des Quecksilberjodids allerdings nicht und bleibt nachher seiner ganzen Menge nach unverändert mit dem durch die welchselseitige Umsetzung des Quecksilberchlorids mit dem Jodkalium entstandenen Chlorkalium in der Flüssigkeit, und gesellt sich darin dem Chlorammonium und Chlorkalium auch noch ein wenig Jodkalium hinzu, indem die 4 Theile Quecksilberchlorid nicht 5, sondern nur 4,9 Theile Jodkalium zur geraden Umsetzung erfordern. Nun ist bekanntlich das Quecksilberjodid zwar in Wasser kaum löslich, da-

gegen nicht unerheblich, wenn dasselbe Salze enthält, womit es lösliche Doppelsalze bilden kann, vorzugsweise Haloïdsalze, selbst Quecksilberchlorid und reichlich Jodkalium. Diese Salze müssen daher einen Verlust herbeiführen. Quecksilberchlorid kommt bei Williams Vorschrift eo ipso gar nicht in Betracht, und was Wasser und Chlorkalium zu lösen vermögen, können wir nicht verhindern, wohl aber, was Chlorammonium und Jodkalium daneben aufzulösen im Stande sind, und zwar dadurch, dass wir den Salmiak weglassen und auf 40 Theile Quecksilberchlorid nicht 50, sondern nur 49 Theile Jodkalium anwenden. Nach Williams soll übrigens der Salmiak nur wenig Quecksilberjodid aufzulösen vermögen.

Jodetum hydrargyrosum. Für die Darstellung des *Quecksilberjodürs in krystallisirter* Form hat Yvon (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVIII, 167) ein neues Verfahren entdeckt, welches darin besteht, dass man metallisches Quecksilber und Jod in Gasform bei einer gewissen Temperatur sich vereinigen lässt. Bringt man das Quecksilber in einen Glaskolben, hängt im Mittelpunkte desselben eine oben offene Röhre mit Jod auf und erhitzt den Kolben im Sandbade, so kommen die Dämpfe des Quecksilbers im Ueberschuss mit dem Jod in Berührung und man sieht sich das Jodür erzeugen und zu Krystallen condensiren, welche aber durch metallisches Quecksilber verunreinigt sind, von denen man sie jedoch durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure befreien kann, worauf sie dann bei der Analyse 61,64 bis 61,76 Proc. Quecksilber ausweisen, während der berecknete Gehalt 61,16 seyn müsste. Durch eine längere Behandlung mit der Salpetersäure werden sie orangeroth, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern.

Zu einer regelmässigen Bereitung des krystallisirten Quecksilberjodürs bringt man aber allemal 61,16 Theile Quecksilber und 38,84 Theile Jod in einen Kolben, verschliesst denselben, erhitzt ihn in einem Sandbade und sorgt dafür, dass die Temperatur darin $+250^{\circ}$ nicht übersteigt. Zieht man nach stattgefundener Vereinigung den Kolben aus dem Sandbade hervor, so zeigt sich das Jodür im oberen Theile des Kolbens in Gestalt von schön rothen Krystallen, die beim Erkalten gelb werden, und zuweilen einen Stich ins Orange besitzen, im monochromatischen Lichte aber glänzend grün erscheinen. Sie erreichen zuweilen einen ansehnlichen Umfang, besonders da, wo sie sich zu Blättchen vereinigen, welche bis zu 18 Millimeter lang werden können und biegsam sind. Im Mittel von 3 Analysen wiesen die Krystalle einen Gehalt von 61,17 Proc. Quecksilber und 38,83 Proc. Jod aus, wonach sie wirklich nur Jodür sind.

Durch vorsichtiges Erhitzen bis zu $+70^{\circ}$ werden die Krystalle roth, darauf immer dunkler und bei $+220^{\circ}$ prachtvoll granatroth, nehmen dann aber beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an; sie können vollständig und ohne Zusammensetzungs-Veränderung sublimirt werden; diese Sublimation beginnt

schon bei +190, aber bei +220 erweichen und bei +290° schmelzen sie zu einem schwarzen Liquidum, welches dann bei + 310° siedet. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich das Jodür in metallisches Quecksilber und ein Sublimat, welches schön und glänzend gelbe Blättchen bildet, die im Lichte orange- und späterhin ziegelroth werden, und welche sich bei der Analyse als eine der Formel 7HgJ + HgO entsprechende Verbindung herausstellten.

Für den medicinischen Gebrauch dürfte man aber wohl diese Bereitungsweise des Quecksilberjodürs zu beanstanden ein Recht haben und dafür die bisherigen Darstellungs-Vorschriften beizubehalten verpflichtet seyn, wiewohl es dabei bekanntlich höchst schwierig und kaum möglich ist, das Quecksilberjodür von sowohl Quecksilberjodid als auch von metallischem Quecksilber oder von beiden zugleich absolut frei herzustellen, mag man es 1) durch Zusammenreiben von metallischem Quecksilber mit Jod oder mit Quecksilberjodid (Jahresb. für 1867 S. 264), oder 2) durch Fällen einer Lösung von Jodkalium mit der Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Quecksilberoxydul bereiten, zumal diese beiden Quecksilberoxydulsalze zur Lösung nothwendig überschüssige Säure erfordern, und namentlich die bei dem salpetersaurem Quecksilberoxydul nöthige überschüssige Salpetersäure fast nur ein gelbes Jodür-Jodid hervorbringen lässt, so dass man schon lange von dessen Anwendung ganz abstrahirt hat.

Was nun die Bereitung durch Fällung anbetrifft, so hat Lefort (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVII, 267) gefunden, dass essigsaures Quecksilberoxydul mit pyrophosphorsaurem Natron ein leichtlösliches Doppelsalz bildet und dass man aus der Lösung desselben mit Jodkalium so sicher ein völlig reines Quecksilberjodür ausfällen und gewinnen kann, dass er dazu das folgende Verfahren als bestes empfiehlt:

Man löst 60 Theile krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron in 300 Theilen reinem und warmem Wasser auf, lässt erkalten, schüttet 30 Theile essigsaures Quecksilberoxydul hinein und lässt die Mischung unter öfterem Durchschütteln mehrere Stunden lang stehen.

War das pyrophosphorsaure Natron völlig rein, so löst sich dabei das Quecksilberoxydulsalz völlig auf, und die Lösung enthält dann das genannte Doppelsalz; gewöhnlich enthält dasselbe aber ein wenig freies Natron, welches eine entsprechend geringe Menge von dem Quecksilberoxydulsalz in Oxydsalz und in metallischer umsetzt; die Flüssigkeit wird daher von dem letzteren abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und mit der Lösung von 30 Theilen Jodkalium in 1000 Theilen Wasser zu kleinen Portionen nach einander versetzt; wobei das Quecksilberjodür sich mit bräunlichgrüner Farbe abscheidet, aber dann bald dem grünen Chromoxyd ähnlich grün wird und nach dem Absetzen auf dem Boden des Gefässes einen Stich ins Grünlichgelbe darbietet, wonach es polychromatisch zu seyn scheint.

Bei der Fällung wird weder Jod noch Quecksilber frei, und nur in dem Falle, wo die Flüssigkeit aus dem vorhin angeführ-

ten Grunde ein wenig Quecksilberoxydsalz enthält, tritt am Ende der Fällung ein wenig Quecksilberjodid auf, wodurch sich der Niederschlag blassröthlich färbt, welchem Uebelstand aber leicht abgeholfen werden kann, wenn man etwas Jodkalium im Ueberschuss zusetzt, indem dasselbe das Quecksilberjodid aus dem Niederschlage auszieht und in die Lösung bringt, und wenn man der Sicherheit wegen das abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene Quecksilberjodür zuletzt noch mit warmem starken Alkohol auswäscht, welcher die letzten Antheile von Jodid daraus wegnimmt. Das dann fertige reine Präparat muss in gelinder Wärme unter Ausschluss des Sonnenlichts getrocknet werden.

Das Verfahren ist zwar etwas umständlich und kostbar, das Präparat dafür aber absolut richtig und rein.

Bei der gewöhnlichen Bereitung des Quecksilberjodürs durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod erzeugt sich wohl immer ein wenig Jodid und wird zu dessem Ausziehen allgemein eine Behandlung mit starkem Alkohol empfohlen und von Pharmacopoeen vorgeschrieben. Williams (The Chicago Pharmacist Mai 1873 p. 140) glaubt nun zu diesem Ausziehen statt des Alkohols eine heisse Lösung von Chlornatrium als weit zweckmässiger und erschöpfender empfehlen zu dürfen. In seinem Laboratorium war nämlich gegen das Quecksilber irrthümlich eine so grosse Menge von Jod genommen, dass beim Zusammenreiben die sofortige Vereinigung mit einer Erhitzung vor sich ging, dass nicht allein reichlich rothe Joddämpfe aufstiegen, sondern die Masse auch in eine Art Schmelzung überging und natürlich auch ungewöhnlich Jodidhaltig wurde. Man suchte das Product nun durch Verreiben mit einer angemessenen Menge von Quecksilber zu verbessern, allein es wurde dabei nicht grün sondern nur gelblich grün, offenbar von noch einem Rest des Jodids. Um nun diesen Rest zu entfernen, wurde das Präparat mit Alkohol behandelt, der aber nach so viele Male erneuerten Behandlungen noch immer Jodid auszog, dass Williams glaubte, damit kein Ende zu finden. Da er nun gelesen hatte, dass man das Jodid in einer Lösung von Chlornatrium lösen und daraus krystallisiren könne, so behandelte er das Jodid enthaltende Präparat mit einer heissen gesättigten Lösung von Kocksalz und war erstaunt, wie rasch dadurch das Jodid vollständig daraus weggenommen und das Jodür dann durch Waschen mit Wasser und Trocknen völlig rein erhalten wurde, so dass er seit der Zeit das durch Zusammenreiben bereitete Jodür nur durch eine heisse gesättigte Lösung von Kochsalz von dem Jodid reinigt.

An der Vorschrift zu diesem Quecksilberjodür in der Pharmacopoea germanica, welche es unter den Namen

Hydrargyrum jodatum flavum aufgenommen hat (der aber in so fern nicht treffend erscheint, als es doch nur eine grüne Farbe hat), endlich ist getadelt worden, dass man das durch Verreiben von Quecksilber und Jod erzeugte Product noch mit Alkohol auswaschen soll, indem derselbe zu viel Jodid ausziehe und das Prä-

parat mit freiem Quecksilber gemengt übrig lasse. Dieser Uebelstand kann jedoch nach Wolfrum (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 4) leicht vermieden werden, wenn man das verriebene Product erst mit Alkohol auswäscht, nachdem es mehrere Wochen lang für sich gestanden hat, indem der Gehalt an Jodid dabei durch den geringen Ueberschuss von Quecksilber immer kleiner wird und der Rest des Jodids dann leicht durch Alkohol weggenommen werden kann. Dieses Verfahren wendet Wolfrum auch bei dem

Hydrargyrum ***sulphuratum*** sehr erfolgreich in der Art an, dass er dass Quecksilber erst etwas mit dem Schwefel verreibt, dann mehrere Monate lang ruhig stehen und nun bis zur vollendeten Vereinigung reiben lässt (bei diesem Präparat ist aber Feuchtigkeit die eigentlich hindernde Ursache der leichten Vereinigung, worüber im Jahresberichte für 1847 S. 163 ein Weiteres zu lesen ist).

Hydrargyrum ***oxydatum rubrum.*** Als Myers (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 11) sich ein reines *Quecksilberoxyd* zu rein wissenschaftlichen Zwecken verschaffen wollte, machte er bald die Erfahrung, dass das in bekannter Art durch Rösten von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugte rothe Oxyd immer einen Gehalt an Quecksilberoxydul enthielt, selbst wenn er es mit Sorgfalt dargestellt hatte, dass es aber nachher davon befreit werden könne, wenn man es angemessen mit salpetersaurem Ammoniak erhitzt, indem dadurch das Oxydul in Oxyd übergeht.

Aus seinen Versuchen mit dem reinen Oxyd folgert Myers, dass die Temperatur, bei welcher es in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, zu $+400^\circ$ angenommen werden kann.

Bei dieser Gelegenheit hat Myers auch den Schmelzpunkt von dem metallischen Zink des Handels $= +440^\circ$ gefunden.

Hydrargyrum ***elainicum.*** Bei der Bereitung des bereits in New-York häufig von Aerzten verlangten ***elainsauren Quecksilberoxyds*** oder vielmehr der Lösung desselben in überschüssiger Elainsäure ist Rice (Americ. Journal of Pharmacy 4 Ser. III, 1) auf einige, die Operationsweise und die Beschaffenheit der Elainsäure betreffende Schwierigkeiten gestossen, welche Clowes (Jahresb. für 1872 S. 332) nicht hervorhebt. Er hat nämlich gefunden, dass eine ***reine*** (vergl. weiter unten bei den Fetten) Elainsäure das rothe Quecksilberoxyd in seinen beiden Modificationen leicht und schon in einer weit niedrigeren Temperatur, als Clowes angibt, ohne oder mit einer nur geringen Abscheidung von reducirtem Quecksilber auflöst, dass man aber wegen ihrer Kostbarkeit auf die käufliche, bei der Kerzenfabrikation abfallende, dunkelbraune und widrig riechende Elainsäure greifen müsse und dieselbe das Quecksilberoxyd wohl aufzulösen vermöge, aber erst

in höherer Temperatur und dann wegen der reducirend wirkenden fremden Beimischungen nie ohne Abscheidung von grauem reducirten Quecksilber, und zwar um so reichlicher, je höher die Erhitzung getrieben werde, indem er z. B. beim Erhitzen des Quecksilberoxyds mit der 10fachen Menge Elainsäure von 192 Gran, welche 177,7 Gran metallisches Quecksilber enthalten, reducirt bekam

35 Gran bei + 93°
69 „ „ +100°
152 „ „ +140°
175 „ „ +150°

so dass in dem letzteren Falle nur wenig Quecksilberoxyd in die Elainsäure übergegangen seyn konnte, während es sich bei einem solchen Präparat um einen bestimmten Gehalt handelt und um eine Vorschrift, die denselben auch sicher erreichen lässt, wozu er es dann nöthig fand, nicht allein die käufliche Elainsäure einfach zu reinigen, um ihr eine besser lösende Kraft in möglichst niedriger Temperatur zu ertheilen, sondern auch diese Temperatur genau zu reguliren, durch Bestimmung des dabei unvermeidlich reducirten Quecksilbers das aufgelöste Quecksilberoxyd zu constatiren, und die vom ersteren völlig befreite Lösung mit Elainsäure bis zu einem zweckmässigen Gehalt von Quecksilberoxyd zu verdünnen, welcher seiner Ansicht nach, wenn er 6 Procent beträgt, den meisten Anforderungen entspricht, und darauf gründet er nun die folgende Bereitungsweise:

Zunächst setzt man die käufliche Elainsäure einer niedrigen Temperatur bis zu + 4° aus und presst sie nach einer angemessenen Zeit von den während derselben auskrystallisirten festen Fettsäuren (hauptsächlich Palmitinsäure) ab. Dann verreibt man in einem Mörser 192 Gran trocknes und fein präparirtes (am besten wohl auf nassem Wege dargestelltes?) Quecksilberoxyd allmälig mit 1536 Gran der Elainsäure möglichst gleichförmig, erhitzt den Mörser auf einem Wasserbade möglichst constant bis zu + 93° unter öfterem Umrühren, bis sich das Oxyd aufgelöst hat und das abgeschiedene reducirte Quecksilber eine rein graue Farbe angenommen hat, lässt 24 Stunden ruhig sedimentiren, giesst die Lösung in eine tarirte Schale klar ab, nimmt den Rest aus dem zurückgebliebenen Quecksilber durch wiederholtes Behandeln mit Aether völlig weg, giesst die Aetherauszüge allemal klar ab und zu der Lösung des Quecksilberoxyds in Elainsäure. Wird darauf von dem Quecksilber und von der Elainsäurelösung durch gelindes Erwärmen der Aether abgedunstet, einerseits das Quecksilber gewogen, auf Quecksilberoxyd berechnet und dieses von den 192 Gran abgezogen, und andererseits das Gewicht der Elainsäurelösung bestimmt, so erfährt man, wie viel Quecksilberoxyd darin enthalten ist, und man kann es dann leicht durch Verdünnen mit Elainsäure auf 6 Proc. normiren, indem der Gehalt bei richtiger Operation stets grösser ist.

Als Rice seine Versuche bereits beendigt und seine Abhandlung darüber verfasst hatte, kam er in Besitz einer Elainsäure, in welcher sich das Quecksilberoxyd schon bei + 71 bis 82° vollständig und ohne alle Abscheidung von metallischem Quecksilber auflöste. Wo also eine solche Elainsäure zu Gebote steht, wird man sie für das Präparat in Beschlag nehmen, und scheint auch bei ihr eine vorhergehende Reinigung nicht erforderlich zu seyn.

Im vorigen Jahresberichte ist ferner bemerkt worden, dass Aerzte auch einen Zusatz von Morphin, also ein

Hydrargyrum elainicum cum Morphino oleinico verlangten. Dieser Zusatz ist verschieden angegeben worden, und hält es Rice am zweckmässigsten, ihn auf 2 Proc. gegen die 6 Procent Quecksilberoxyd festzustellen. Das Einbringen des Morphins geschieht dann auf die Weise, dass man es in der zur Verdünnung des Erhitzungsproduct nöthigen Elainsäure auflöst und diese Lösung dann mit jenem durch Schütteln gleichförmig vermischt.

Argentum. Silber.

Argentum purum. Das im vorigen Jahresberichte S. 337 mitgetheilte Verfahren von Graeger, um Silber von Kupfer zu scheiden, ist von Wawrinsky (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VIII, 328) einer experimentellen Nachprüfung unterworfen und im Allgemeinen recht gut, aber in mehreren Beziehungen noch einer Verbesserung fähig befunden worden.

So fand er es von Vorn herein weit zweckmässiger, wenn man die Lösung des kupferhaltigen Silbers in Salpetersäure durch Verdunsten von dem grössten Theil der überschüssigen Salpetersäure befreit, weil sich sonst so viel mehr salpetersaurer Kalk erzeugt, dass dieser nachher für die Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds beim Kochen sehr hinderlich wird.

Er fand ferner bei allen seinen Versuchen, dass bei dem Erhitzen mit der Schlämmkreide dem sich ausscheidenden kohlensaurem Kupferoxyd stets etwas Silberoxyd zugesellte, auch wenn dabei die von Graeger verlangte Temperatur von + 75° bis 85° genau beobachtet wurde, wodurch allerdings nur ein geringer Verlust entsteht, der aber doch immer ein Verlust ist und bleibt. Er suchte daher diesen Verlust zu vermeiden und zwar auf Almén's Rath durch Anwendung von Magnesia alba anstatt der Schlämmkreide, und dabei zeigte es sich, dass die Magnesia alba das salpetersaure Kupferoxyd schon bei + 40 bei 50° sehr rasch zersetzt, die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds dadurch aber erst bei + 60° bemerkbar wird. Operirt man also mit Magnesia alba und zwar bei + 40 bis höchstens + 50°, so bekommt man nicht allein einen Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd, der sich weit rascher absetzt, wie der mit Schlämmkreide, sondern man verliert auch nur eine geringe Spur von Silber. Im Uebrigen verfährt man ganz so weiter, wie Graeger angegeben hat.

Wenn die Zeit nicht drängt, so ist es noch zweckmässiger und vortheilhafter, wenn man die Zersetzung des Kupfersalzes durch Magnesia ohne alle Erwärmung vor sich gehen lässt und dieselbe nur durch häufiges Durchschütteln befördert, indem sich dann nicht eher Silberoxyd abscheidet, als lange Zeit nachher, wo das Kupferoxyd schon längst völlig ausgefällt worden ist, und man daher keine Spur von Silber verliert, wenn man die Behandlung rechtzeitig unterbricht.

Operirt man in der Kälte, sey es mit Schlämmkreide oder mit Magnesia alba, so empfiehlt es sich endlich auch noch, dass man der Lösung vorher einige Tropfen Salpetersäure zufügt etc.

Argentum chloratum. Das *Chlorsilber* ist zwar nicht als Heilmittel im Gebrauch, aber auf seiner Erzeugung beruht bekanntlich bei Prüfungen der Heilmittel die Auffindung und Nachweisung von Chlor, wo es nicht vorkommen soll. Sauer (Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 176) zeigt nun, dass das Chlorsilber in einer Lösung von Eisenchlorid oder von schwefelsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd nicht unerheblich löslich ist, so dass man bei deren Gegenwart sowohl bei Prüfungen als auch bei Analysen entsprechende Fehler begehen kann. Setzt man z. B. zu den genannten Eisensalzen, bei den letzteren nach einem Zusatz von Salzsäure, nur wenig salpetersaures Silberoxyd, so erfolgt zwar eine Trübung, die aber beim Erwärmen wieder verschwindet.

Eben so hat Sauer gezeigt, dass man Chlorsilber durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Silberoxyd und in weggehende Salzsäure verwandeln kann.

Aurum. Gold.

Auro-Natrium chloratum. Nach der Formel $NaCl + AuCl^3 + 4HO$ berechnet Schacht (Archiv der Pharmacie CCII, 98), dass dieses krystallisirte Doppelsalz 54,7 Proc. Gold enthalte, dass das officinelle Präparat ein Gemisch davon und Chlornatrium sey und das letztere darin circa 43 Proc. betrage. Diese Berechnungen sind aber nicht richtig: das reine krystallisirte Doppelsalz kann nämlich nur 49,4 Proc. Gold enthalten und, wenn nun die Pharmacopoe verlangt, 65 Theile reines Gold in Königswasser aufzulösen, die Lösung bis zur Salzmasse zu verdunsten und diese nun mit 100 Theilen Chlornatrium unter fleissigem Umrühren auf einem Wasserbade auszutrocknen, so kann das Product, wie die Pharmacopoe selbst angibt, auch nur aus nahezu 50 Procent Goldchlorid und 50 Procent Chlornatrium bestehen, indem durch das Austrocknen ja alles Wasser daraus fortgeht, und 65 Theile Gold nach Rechnung 100,19 Goldchlorid liefern. Nehmen wir nun auch gerade 100 Theile Goldchlorid an, so binden dieselben zur Verwandlung in das Doppelsalz nur 19,3 Th. Chlornatrium, es müssen daher von den 100 Theilen Kochsalz 80,7 Theile un-

gebunden übrig bleiben, und kann das fertige Präparat also nur ein Gemenge von 59,65 Proc. des Golddoppelsalzes und von 40,35 Proc. freiem Chlornatrium seyn, so dass es beim Behandeln mit schwefliger Säure oder Zink 32,435 Proc. metallisches Gold liefert. Wenn daher Schacht zum Schluss noch hinzufügt, dass ihm 0,0670 Grm. von diesem von der Firma J. D. Riedel in Berlin bezogenen Präparate 0,0210 Grm. Gold geliefert hätten, welche 0,0331 Grm. Goldchlorid entsprächen, und daher für das Präparat 50 Proc. Goldchlorid auswiesen, so erscheint diese Berechnung auch nicht ganz richtig, indem die 0,0210 Grm. Gold nur 0,03237 Grm. Goldchlorid, davon für das Präparat also nur 48,3 Proc. ausweisen.

c. Pharmacie organischer Körper.

1. Organische Säuren.

Schimmelbildung in und auf Lösungen organischer Säuren. Hierüber sind neue Beobachtungen von Werner (Archiv der Pharmacie CCII, 522) und von Blass (das. CCIII, 306) angestellt worden. Aus den Beobachtungen von Werner scheint zu folgen, dass Benzoesäure und Pyrogallussäure eine Pilzbildung nicht dulden, dass Weinsäure, Oxalsäure und Gerbsäure derselben nur wenig, aber Citronensäure und Bernsteinsäure vorzugsweise günstig sind. Beide stimmen darin überein, dass die Pilzbildung um so langsamer und schwächer in allen diesen Säuren erfolgt, je concentrirter ihre Lösungen sind, und so umgekehrt. Blass hat gefunden, dass die Pilzbildung nicht erfolgt, wenn man die Lösungen, auch sehr verdünnte, etwas kocht und dann in angefüllten und luftdicht schliessenden Gläsern verwahrt. Während Werner annimmt, dass die Pilzbildung auf Kosten der Säuren und folglich mit Verminderung ihrer Quantität erfolge, wagt Blass noch nicht darüber zu entscheiden, aber beide Autoren haben entschieden gefunden, dass die

Oxalsäure mit dem Eintritt der Schimmelbildung schon in kurzer Zeit vollständig verschwindet; Werner beobachtete dabei keine Entwickelung weder von Kohlensäure und Kohlenoxydgas noch von Sauerstoffgas, und er glaubt daher annehmen zu können, dass sich die Oxalsäure weder in Kohlensäure und Kohlenoxyd gespalten, noch in ein Kohlehydrat verwandelt habe, sondern dass sie von den Pilzen als Nahrungsmittel verzehrt worden seyn könne, während Blass die Schimmelbildung im Verhältniss zu der vorhandenen Oxalsäure so geringfügig fand, dass seiner Ansicht nach die Oxalsäure weder durch den Schimmel zersetzt, noch von diesem verzehrt worden seyn könne.

Jedenfalls ist es wichtig, die titirten Lösungen der Oxalsäure zu Analysen jedesmal frisch zu bereiten. (Hier erinnere ich an die neueren Angaben darüber von Wittstein und Müller — Jahresb. für 1854 S. 125 und 1859 S. 110, so wie vom Bizio — das. für 1871 S. 217).

Acidum aceticum. Die *Destillation* derselben. Der Behauptung von Hager in seinem „Commentar zur Pharmacopoea germanica S. 23", dass die vollständige Abscheidung der *Essigsäure* aus 1 Atom essigsaurem Natron bei der Temperatur des Kochpunktes der Essigsäure nur durch 2 Atome Schwefelsäure erreicht werden könne, glaubt Mohr (Buchn. N. Repert. XXII, 28) nach seinen practischen Erfahrungen entschieden widersprechen zu müssen. Schon in seinem Commentar zur Preussischen Pharmacopoe Edit VI. hatte er nachgewiesen, dass die Essigsäure, gleichwie andere schwache Säuren (schweflige Säure, Kohlensäure, Buttersäure, Ameisensäure etc.) zur völligen Isolirung nur 1 Atom Schwefelsäure erforderlich mache, und hier also nicht die schon von Mitscherlich für die Salpetersäure und Salzsäure erkannten Hindernisse vorlägen, welche nur durch die Anwendung von 2 Atomen Schwefelsäure zweckmässig beseitigt werden könnten. Inzwischen fand er doch, dass bei der Bereitung des Eisessigs aus 1 Atom entwässertem essigsaurem Natron und 1 Atom Schwefelsäurehydrat ($= HO + SO^3$) das letztere nicht hinreiche, um das erstere genügend zu durchtränken und dadurch eine völlige Zersetzung desselben zu bewirken, und dass dazu also, da hier kein Wasser zur gehörigen Verflüssigung angewandt werden dürfe, die Menge der Schwefelsäure aus rein mechanischen Gründen etwas vergrössert werden müsse, aber nicht um mehr, als für die genügende Durchtränkung und Zersetzung gerade erforderlich, und dass dieses völlig erreicht werde, wenn man 12 Theile trocknes essigsaures Natron nicht mit 14,4 (1:2) sondern mit nur 11 Theilen Schwefelsäure behandele, welcher letzteren Menge er dann noch zur Vereinfachung einer Vorschrift, 1 Theil Schwefelsäure mehr beilegte und gleiche Gewichstheile essigsaures Natron und Schwefelsäurehydrat zu behandeln empfahl, worauf die Vorschrift der letzten Preussischen Pharmacopoe zu basiren scheint, wiewohl dieselbe auf 12 Theile Salz 13,9 Theile Schwefelsäurehydrat vorschrieb, welche Menge jedoch 2 At. auf 1 At. Salz sehr nahe kommt.

Durch Hager's Behauptung sah sich Mohr veranlasst, nochmals einen Versuch darüber anzustellen, indem er 12 Theile krystallisirtes essigsaures Natron mit 4,5 Theilen englischer Schwefelsäure ohne Austrocknung oder Verdünnung (beide Ingredienzen also zu nahe gleichen Atomen) zu destilliren, bis der Rückstand eine weisse schwammige Masse geworden war und keine Tropfen mehr übergingen, und das Resultat wies aus, dass die Essigsäure aus dem essigsauren Natron vollständig und ohne jede Veränderung übergegangen war.

Hiermit erscheint es also wohl factisch erwiesen, dass bei der Bereitung von Acidum aceticum dilutum nur 1 Atom Schwefelsäurehydrat angewandt zu werden braucht, um alle Essigsäure aus dem essigsauren Natron überdestillirt zu bekommen, während bei der Bereitung von Eisessig wegen der angeführten rein mechanischen Hindernisse die Menge der Schwefelsäure zweckmässig, aber nicht bis zur doppelten Quantität zu vergrössern seyn würde (vergl. Jahresb. für 1858 S. 134.)

Hager behauptet ferner „beim Destilliren gleicher Atome von essigsaurem Natron und Schwefelsäure geht, wie das Experiment erweist, nur die Hälfte der Essigsäure in der Nähe ihres Siedepunktes über, die Austreibung der anderen Hälfte erfordert eine Temperaturerhöhung bis zu + 180° und darüber, und bei einer solchen Hitze ist gegen das Ende der Destillation eine Zersetzung der Essigsäure durch die Schwefelsäure und die Reduction derselben zu schwefliger Säure eine natürliche Folge."

Hiergegen erklärt Mohr, dass diese Behauptung falsch sey und nicht durch das Experiment dictirt worden seyn könne, sondern dass Hager der von Mitscherlich aufgeklärte Process bei der Bereitung von Salpetersäure und Salzsäure als auch für die Essigsäure gültig vorgeschwebt haben müsse. Denn bei Anwendung von nur 1 Atom Schwefelsäure sey ja gar kein Theil derselben frei vorhanden, welcher sich mit der Essigsäure zersetzen könne, und stehe der Annahme, dass Essigsäure auf schwefelsaures Natron wirke, die Erfahrung entgegen, dass man jene über dieses ohne alle Reaction abdestilliren könne (hier kann man auch noch hinzufügen, dass Essigsäure sich mit concentrirter Schwefelsäure vermischen und unverändert davon wieder abdestilliren lässt. Wenn, fügt Mohr hinzu, die Preussische Pharmacopoe ihre frühere Vorschrift, entwässertes essigsaures Natron mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu destilliren, in ihrer letzten 7. Ausgabe verliess, so geshah dies nicht, weil sie kein Resultat gab, sondern weil zwischen den beiden trocknen Salzen keine zur völligen wechselseitigen Umsetzung genügende Berührung hervorzubringen war, und daher brenzliche Producte zum Vorschein kamen (offenbar durch trockne Destillation eines unberührt gebliebenen Theils von essigsaurem Natron zu Aceton etc. in der zuletzt starken Hitze).

Auf Wunsch von Mohr hat auch Buchner (dessen Repert. XXII, 32) die Angaben desselben einer experimentellen Prüfung unterworfen und sie als völlig richtig befunden.

Maschke (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 74) erklärt sich nach seinen Erfahrungen über die Destillation der Essigsäure aus essigsaurem Natron mit 1 oder mit 2 Atomen Schwefelsäure dahin dass, wenn auch 1 Atom derselben die Essigsäure vollständig auszuscheiden im Stande sey, die Destillation mit 2 Atomen Schwefelsäure doch nicht warm genug empfohlen werden könne, weil sie damit unvergleichlich leichter und schneller von Statten gehe, und weil die durch Destillation mit 1 Atom Schwefelsäure

gewonnene Essigsäure gewöhnlich noch einmal rectificirt werden müsse, das zweite Atom Schwefelsäure daher in Betreff der Kosten durch Ersparung an Zeit und Brennmaterial vollständig aufgewogen werde.

Hirsch (nach einem mir gütigst zugesandten Separat-Abdruck seiner Abhandlung in dem mir zur Zeit des Drucks dieses Artikels — Mitte März 1874 — noch nicht zugekommenen letzten Hefte von „N. Jahrbuche der Pharmacie XC, 270—296") hat endlich die Destillation des essigsauren Natrons auf 1 Atom desselben mit sowohl 1 als auch mit $1\frac{1}{2}$, $1\frac{3}{4}$ und mit 2 Atomen Schwefelsäure im kleinen und grossen Maasstabe viele Male und mit aller erdenklichen Sorgfalt wiederholt practisch ausgeführt, und er hat dabei Resultate erhalten, welche die im Vorhergehenden besprochene Fehde offenbar endgültig zu entscheiden vermögen. Es ergibt sich im Allgemeinen daraus ganz entschieden, dass 1 Atom Schwefelsäure aus 1 Atom essigsaurem Natron unter günstigen Umständen allerdings die gesammte Essigsäure auszutreiben im Stande ist und nach der Destillation *neutrales* schwefelsaures Natron in Gestalt eines, wie sich Mohr treffend ausdrückt, lockeren Schwamms zurücklässt, dass aber ein *glücklicher practischer* Verlauf der Destillation von der richtigen Beseitigung verschiedener mechanischer Hindernisse abhängig ist, je nachdem man *Acidum aceticum dilutum* (Acetum concentratum) oder *Acidum aceticum glaciale* vorschriftsmässig beschaffen und vortheilhaft erzielen will.

Selbstverständlich ist es für beide Präparate erforderlich, dass die Materialien frei von Chlor, schwefliger Säure und von solchen organischen Stoffen verwendet werden, welche in der Hitze auf die Schwefelsäure reducirend wirken und dadurch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff hervorbringen können, um gleich von Vorn herein die lästige Reinigung der destillirten Essigsäuren sowohl davon als auch von der von dem Chlor resultirenden Salzsäure zu vermeiden.

a. Für die Destillation von *Acidum aceticum dilutum* reicht 1 Atom Schwefelsäure auf 1 Atom essigsaures Natron völlig aus, um aus dem letzteren alle Essigsäure frei zu machen, aber nur dann vortheilhaft und practisch, wenn man die Schwefelsäure vorher mit ihrer halben Gewichtsmenge Wasser verdünnt, und wird daher am zweckmässigsten verfahren, wenn man alle Mal 10 Theile *krystallisirtes essigsaures Natron* $= \dot{N}a\bar{A} + 6\dot{H}$ mit einer erkalteten Mischung von 4 Theilen *englischer Schwefelsäure* von 1,835 specif. Gewicht (mithin nur wenig mehr als 1 Atom) und 2 Theilen Wasser übergiesst; die Destillation geht dann ruhig von Statten, und wenn schliesslich der Rückstand eine schwammige Salzmasse geworden und bei etwa + 112° nichts mehr übergeht, so hat man die Essigsäure aus dem Natronsalze so vollständig im Destillate, dass der Verlust unter $\frac{1}{2}$ Proc. fällt. Das die Destillation so sehr befördernde und ergiebiger machende

Wasser kann man der Schwefelsäure ja leicht zusetzen und hat es auch in so fern keine Nachtheile, als man dem Destillat ja doch noch etwas Wasser zufügen muss, um ihm die gesetzliche Stärke von 1,04 spec. Gewicht zu ertheilen.

Unternimmt man die Destillation mit denselben Mengen von essigsaurem Natron und Wasser, aber mit Vermehrung der Schwefelsäure auf 1½ oder 1¾ Atome auf 1 Atom Salz, so erhält man ganz dasselbe günstige Resultat und ist daher eine solche Vermehrung der Schwefelsäure etwas ganz Ueberflüssiges.

Geschieht dagegen die Destillation von 10 Theilen krystallisirtem essigsaurem Natron mit 4 Theilen englischer Schwefelsäure *ohne Verdünnung mit 2 Theilen Wasser* (ohne welches angelblich die Destillation weit leichter vor sich gehen soll), so ist von der vorhandenen Menge der Essigsäure bei dem Punkte noch ein erheblicher Theil zurück, wo die Salzmasse in der Retorte bereits fest geworden und selbst in stärkerer Hitze, Mohr's Angaben entgegen, nicht schmilzt, und wo aus derselben durch diese stärkere Hitze in Folge einer Art trockner Destillation auch brenzliche Stoffe, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auftreten und diese das Destillat verunreinigen. Will man aber dennoch das essigsaure Natron, wie solches die Pharmacopoe borussica VII vorschrieb, mit *unverdünnter* Schwefelsäure destilliren, so muss 1 Atom des Salzes mit mindestens 1½ und besser mit 1¾ oder mit 2 Atomen englischer Schwefelsäure behandelt, und schliesslich eine + 112° weit übersteigende Hitze angewandt werden. Aber practisch und vortheilhaft kann das Verfahsen jedenfalls nicht genannt werden, 1) weil unnöthig Schwefelsäure verschwendet wird, 2) weil beim Vermischen des Salzes mit der Schwefelsäure eine Erhitzung erfolgt, die nicht alle Retorten aushalten, und auch Verlust an Essigsäure in Gefolge hat, 3) weil sich das Gemisch bald in ein Liquidum und in ein festes und schweres Salz theilt, welches letztere ein Aufspritzen und dadurch eine Verunreinigung der überdestillirenden Säure hervorbringt, und 4) weil dadurch doch ein erheblicher Verlust an Essigsäure stattfindet, dass anfangs (umgekehrt wie bei Hirsch's Verfahren mit der etwas verdünnten Schwefelsäure) eine schwächere und dann immer stärkere Essigsäure überdestillirt, bis bei einem gewissen Punkte, wo noch viel Essigsäure zurück ist, durch die nöthige höhere Temperatur weder die Erzeugung von brenzlichen Stoffen, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, noch die Abdestillation von Salzsäure, wenn das essigsaure Natron etwas Chlornatrium enthielt (wovon nach Hirsch bei seinem Verfahren mit der verdünnten Schwefelsäure keine Salzsäure in die übergehende Essigsäure gelangt), zu vermeiden steht, weshalb auch jene Ph. borussica bedingungslos eine Reinigung der destillirten Säure von solchen Beimischungen vorzuschreiben für nöthig erachten konnte.

b. Für die Destillation von *Acidum aceticum glaciale* dagegen hat es auch Hirsch, wie alle seine Vorgänger, für nöthig be-

funden, auf allemal 1 Atom völlig *entwässertes essigsaures Natron* 2 Atome Schwefelsäurehydrat ($= \dot{H}\dddot{S}$) anzuwenden, um so weit wie möglich Producte der trocknen Destillation zu vermeiden, weil hier 1 Atom Schwefelsäurehydrat nicht hinreicht, 1 Atom entwässertes essigsaures Natron völlig zu durchtränken und zu zersetzen, und weil hier begreiflich kein Wasser zur genügenden Verflüssigung zugesetzt werden darf. Aber während Mohr angibt, dass die Säure bei guter und ruhiger Arbeit sogleich fertig und frei von schwefliger Säure erhalten werde, hat Hirsch gefunden, dass, wenn man die überdestillirende Säure in mehreren Portionen nach einander auffängt, keine einzige derselben die gesetzliche Stärke besitzt, sondern dass zuerst eine Säure abdestillirt, welche nahezu der Formel $\dot{H}^3\bar{A}$ entspricht, dass darauf eine weniger Wasser enthaltende (stärkere) und zuletzt wieder eine schwächere Säure folgt, dass aber keine der Fractionen weniger als $1^1/_2$ Atom Wasser auf 1 Atom Essigsäure ($= C^4H^6O^3$) enthält und der durchschnittliche Wassergehalt aller Fractionen etwa $1^3/_4$ Atom auf 1 Atom Essigsäure beträgt. Dieses, bei Anwendung von 1 Atom $\dot{Na}\bar{A}$ und 2 Atomen $\dot{H}\dddot{S}$ (welche theoretisch $\dot{H}\bar{A}$ und $\dot{Na}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ hervorbringen sollten) wohl ganz unerwartete Resultate sucht Hirsch dadurch zu erklären, dass das saure schwefelsaure Natron aus seinem zweitem Gliede mit abdestillirendes Wasser hergebe, oder dass ein Theil der Essigsäure zurückbleibe und das ihm angehörige Wasser an das abdestillirende $\dot{H}\bar{A}$ abtrete, oder dass ein Theil der Essigsäure zersetzt werde und das dabei auftretende Wasser das übergehende $\dot{H}\bar{A}$ verdünne, oder dass vielleicht alle 3 Ursachen sich dabei zugleich betheiligten. Dass offenbar die Zersetzung eines Theils der Essigsäure zu Grunde liege, glaubt Hirsch aus seiner Erfahrung folgern zu dürfen, dass er bei seinen vielen practischen Darstellungen nur 94,8 bis höchstens 96,6 Essigsäure erhielt, wo nach der Theorie 100 hätten erwartet werden sollen, und dass er bei allen Destillationen nur in den zuerst übergehenden Portionen keine schweflige Säure fand, wohl aber in allen nachher folgenden Portionen. In den kritischen Bemerkungen über diesen Artikel in seinem S. 3 sub 4 dieses Berichts angezeigten Werke fügt Hirsch diesem zu grossen Gehalt an Wasser aber auch noch Empyreuma, schweflige Säure und eventuell Salzsäure als Verunreinigungen hinzu, so dass an die Pharmaceuten die Aufgabe herantritt, die erhaltene Essigsäure nachträglich sowohl von dem zu vielen Wasser als auch von den genannten fremden Stoffen zu befreien, um sie probehaltig zu machen. Die Beseitigung der letzteren nach bekannten Behandlungen bietet kaum Schwierigkeiten dar, wogegen aber für die Entziehung des Wassers noch kein practischer Weg gefunden worden ist, indem man nach Hirsch durch Rectificationen oder durch starke Abkühlung wohl etwa 25 Pro-

cent Essigsäuremonohydrat daraus erzielen kann, den übrigen grösseren Theil dabei aber als Acidum aceticum dilutum verwerthen muss, welches Präparat billiger herstellbar ist. Hirsch hält es aber für wohl möglich, dass man aus der zu schwachen Essigsäure durch Destillation mit wasserfreiem essigsaurem Natron das Wasser bis zur gesetzlichen Stärke wegnehmen könne. Die Pharmacopoea germanica hat weder eine Vorschrift zur Bereitung des Eisessigs aufgenommen, noch einen bestimmten Gehalt an wahrer Essigsäure darin festgestellt, und beansprucht sie nur ein reines Präparat, von dem 10 Theile 1 Theil Citronenöl aufzulösen vermögen, woraus Hirsch folgert, dass es kein scharf begrenztes Essigsäuremonohydrat zu seyn braucht, weil sich dieses mit Citronenöl nach allen Verhältnissen mischen lasse, und welches bei einer gewissen niedrigen Temperatur krystallinisch erstarre, in welcher Beziehung Hirsch eine Unklarheit in der Ausdrucksweise der Pharmacopoe dahin erörtert, dass die Worte „Calore 0° superante" zu „Calore 0° *non* superante" verändert werden müssen, weil man sonst glauben könnte, dass das Präparat unter 0° flüssig sey, dann darüber krystallinisch und bei + 16° wieder flüssig werde. Hirsch hat gefunden 1) dass von einem Präparat, wovon 10 Theile 1 Theil Citronenöl lösen, auch bei mehreren Graden unter 0° noch ein erheblicher Theil flüssig bleibt, 2) dass richtiges Essigsäuremonohydrat ($\dot{H}\bar{A}$) selbst bei + 8 bis 10° ganz krystallinisch erstarrt, dass aber nur wenig Procente Wasser mehr darin den Erstarrungspunkt so bedeutend herabsetzen, dass z. B. ein $\dot{H}^2\bar{A}$ sogar bei — 20 bis — 25 nicht mehr ganz zum Erstarren zu bringen ist. Die Menge von Essigsäure, welche das Präparat gesetzlich enthalten muss, ist mithin nicht bestimmt nach Procenten anzugeben.

Dieser Unbestimmtheit und jener umständlichen und unvortheilhaften Reinigung und Concentration ist man dagegen nach Hirsch's practischen Erfahrungen ganz einfach überhoben, wenn man nach Vorschrift der Pharmacopoea borussica Edit. VI allemal 12 Theile völlig entwässertes essigsaures Natron mit etwa 20 Theilen eines durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen entwässerten sauren schwefelsauren Kali's ($= \dot{K}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$) vermischt und destillirt, bis ungefähr 7 Theile übergegangen sind, weil man dann darin mit *einem Schlage* ein reines Essigsäuremonohydrat von 1,058 bis 1,060 spec. Gewicht vor sich hat, welches nahezu die ganze Essigsäure des angewandten essigsauren Natrons umfasst. Dieses Verfahren glaubt Hirsch daher sehr empfehlen zu sollen. — (Sollte dann doch wieder Erwarten ein etwas mehr Wasser enthaltendes Präparat verlangt werden, so könnte man dieses ja leicht zusetzen.)

Acidum aceticum glaciale. Die Prüfung des *Eisessigs* auf brenzliche Stoffe durch übermangansaures Kali, wie sie die neue

deutsche Pharmacopoe vorschreibt, ist nach Merck (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIX, 1) nur dann zuverlässig und maassgebend, wenn man die Säure vorher mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, weil die richtige Säure = $\dot{H} + C^4H^6O^3$ die Mangansäure entfärbt, aber nicht mehr, wenn man sie in der angegebenen Weise mit Wasser verdünnt hat. Diese vorherige Verdünnung ist auch von Hager in seinem neuen Commentar zur genannten Pharmacopoe angegeben worden.

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) erklären ferner, dass die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Lösung des übermangansauren Kalis viel zu schwach sey, um zu dieser Prüfung angewandt werden zu können, indem man mit den „nonnullis guttis“ von Vorn herein keine rothe, sondern nur eine schwach rosarothe Färbung in der Essigsäure hervorbringen könne, welche durch den in der Luft befindlichen organischen Staub bald vernichtet werde, und zwar noch weit rascher, wenn die Essigsäure schon eine gewisse Zeitlang aufbewahrt worden war, ohne dass die Säure Empyreuma zu enthalten brauche. Sie vermissen ferner in der Pharmacopoe eine Bestimmung, wie lange die rothe Färbung anhalten solle, weil sie ja unter allen Umständen in kürzerer oder längerer Zeit abnehmen und endlich ganz verschwinden müsse. Sie verlangen daher in der Prüfungs-Vorschrift, dass eine concentrirtere Lösung von dem übermangansauren Kali und die Zeitdauer der rothen Färbung bestimmt werde. (Vergl. ferner den Artikel „Destillation der Essigsäure S. 301 dieses Berichts).

Acidum aceticum dilutum (Acetum concentratum). Bei diesem Präparat macht Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XXII, 122) darauf aufmerksam, dass 100 Theile davon nach der Pharmacopoea germanica genau 26,5 Theile wasserfreies kohlensaures Natron sättigen und demnach 30 Proc. Essigsäure enthalten sollen, dass aber damit nicht wasserfreie Essigsäure = $C^4H^6O^3$, sondern der modernen Chemie huldigend Essigsäuremonohydrat = $\dot{H}O + C^4H^6O^3$ zu verstehen sey, indem die 26,5 kohlensaures Natron von der wasserfreien Essigsäure nur 25,5 Procent ausweisen. Unter „Essigsäure“ dürfte die Pharmacopoea germanica daher auch wohl bei den folgenden Essigsäure-Formen nur das Essigsäuremonohydrat verstehen.

Nach Hirsch (p. 8 seines S. 3 sub 4 dieses Berichts angezeigten Werks) hat ein Acetum concentratum, welcher nach der Pharmacopoea germanica 30 Proc. Essigsäuremonohydrat enthalten soll, bei + 15° nicht 1,04 specifisches Gewicht, wie diese Pharmacopoe angibt, sondern 1,042 bis 1,0422. (Vergl. ferner den Artikel „Destillation der Essigsäure“ S. 301 dieses Berichts).

Acetum purum s. *destillatum.* Bei diesem Präparat macht Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XXII, 122) ferner auf eine Unrichtigkeit aufmerksam, welche die Pharmacopoea germanica

bei ihren Angaben über den Gehalt an Essigsäure dieses Präparats und die Sättigungsfähigkeit derselben für kohlensaures Natron begeht. Sie verlangt nämlich, dass 20 Theile des Essigs genau 1 Theil *wasserfreies* kohlensaures Natron sättigen und dass demzufolge derselbe 6 Proc. Essigsäure enthalten. Nun aber bedürfen 5 Theile wasserfreies kohlensaures Natron zur Verwandlung in neutrales essigsaures Natron 4,8 Th. wasserfreie Essigsäure ($= C^4H^6O^3$) oder 5,6 Th. Essigsäurehydrat ($= HO + C^4H^6O^3$), so dass jene angegebenen 6 Theile weder für die eine noch für die andere Säure richtig sind, und soll also die erwähnte Sättigungsfähigkeit gegen kohlensaures Natron als Norm gelten, so müssen ihr entsprechend 4,8 Proc. wasserfreie oder 5,6 Proc. wasserhaltige Essigsäure darin angenommen werden. Dieser Gehalt ist dann auch in dem

Acetum crudum anzunehmen, weil für ihn dieselbe Sättigungsfähigkeit verlangt wird, ohne aber den Gehalt an Essigsäure daneben anzugeben.

Buchner hat den für seinen Commentar zur Pharmacopoea germanica (Jahresb. für 1872 S. 3 sub 4) verfassten Artikel über *Essigbildung* auch in seinem „Repert. XXII, 169" abdrucken lassen.

Acidum trichloraceticum. Nachdem Clermont (Jahresb. für 1872 S. 344) gezeigt hatte, wie man die *Trichloressigsäure* aus Chloralhydrat durch Oxydation mit Salpetersäure erzeugen und darstellen kann, hat er jetzt (Compt. rend LXXIV, 1494) gezeigt, dass die Oxydation auch durch übermangansaures Kali erfolgt und damit eben so einfach wie leicht reines *trichloressigsaures Kali* bereitet werden kann. Man vermischt nämlich Chloralhydrat und übermangansaures Kali zu gleichen Atomen, worauf unter starkem Aufblähen eine so lebhafte Reaction eintritt, dass man sie durch Eintauchen in kaltes Wasser mässigen muss. Nach vollendeter Reaction liefert die filtrirte Flüssigkeit beim geeigneten Verdunsten das Salz in weissen seideglänzenden Nadeln. Wendet man 2 Atome Chloralhydrat auf 1 Atom übermangansaures Kali an, so erhält man saures trichloressigsaures Kali.

Schering (Buchn. N. Repert. XXII, 311) gibt folgende Eigenschaften und Prüfung dieser Säure an:

Sie bildet rhomboedrische Krystalle, die an der Luft zerfliessen, sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, schwach eigenthümlich riechen, stark sauer schmecken, und in concentrirter Lösung die Epidermis zerstören und Blasen ziehen. Sie schmelzen ferner bei + 195 bis 198°, und sind eine so starke Säure, dass sie Metalle mit Entwickelung von Wasserstoffgas lösen, dabei aber auch Chlor verlieren und sich dadurch in Bi- und Monochloressigsäure verwandeln. Die Salze der Trichloressigsäure sind in Wasser meist leicht löslich, und die von den Alkalien zerfallen schon beim gelinden Erwärmen in Chloroform und kohlensaure Salze.

Die Trichloressigsäure muss sich beim Erwärmen vollständig verflüchtigen, in Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen

klar auflösen, die Lösung in Wasser muss beim Erwärmen mit etwas Alkali den Geruch nach Chloroform deutlich wahrnehmen lassen, sowie nach einem Zusatz von Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd nur schwach getrübt werden.

Die Anwendung als Arzneimittel gründet sich auf die Eigenschaft, dass sie durch Alkalien in gelinder Wärme Chloroform abspaltet, und kann sie da anstatt Chloralhydrat angewandt werden, wo man die Nebenwirkung der Ameisensäure vermeiden will, wiewohl sie wegen der langsamen Abspaltung des Chloroforms als Anästheticum dem Chloralhydrat in so weit nachsteht, dass sie nach bisherigen Erfahrungen vielmehr als ein Sedativum zu betrachten ist. Man kann sie zu 4 Grammen pro dosi in wässrigen Lösungen geben.

Acidum benzoicum. Nach Guichard (Chemisches Centralblatt 3 S. IV, 501) kann man die *Benzoesäure* in grossen, den Gypskrystallen ähnlich aussehenden, monoklinoëdrischen Krystallen mit gewölbten Flächen erhalten, wenn man das Benzoeharz mit Schwefelkohlenstoff übergiesst und das Gefäss gut verschlossen längere Zeit ruhig stehen lässt.

Acidum succinicum. Die Angabe der Pharmacopoea germanica, dass die *Bernsteinsäure* nur „parcissime" in Aether löslich sey, erklärt Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XXII, 123) für unrichtig, indem man sie ja nach Claus und Hlasiwetz selbst aus einer Lösung in Wasser durch Schütteln mit Aether ausziehen könne. — Eben so weist Wittstein (am angef. O. S. 122) die von der Pharmacopoea germanica angeführte Unlöslichkeit von *Acidum citricum* in Aether als unrichtig zurück, indem sie schon Wackenroder sowohl krystallisirt als geschmolzen darin sogar leicht löslich gefunden habe.

Acidum lacticum. Die *Milchsäure* soll nach der neuen deutschen Pharmacopoe ein specif. Gewicht von 1,24 besitzen. Merck (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 1) sucht nun aus seinen Erfahrungen nachzuweisen, dass für pharmaceutische Zwecke ein so hohes, wahrscheinlich nach Mendelejeff (der bei seinen wissenschaftlichen Studien mit kleinen Mengen sogar die Zahl 1,2485 erreichte) angenommenes specif. Gewicht nicht wohl verlangt werden könne, sondern zweckmässig auf 1,21 bis 1,22 herabzusetzen seyn dürfte, weil die Säure beim Verdampfen zuletzt leicht in unlösliche wasserfreie Säure übergehe, und es ihm auch beim vorsichtigsten Verdunsten sehr kleiner Mengen nur gelungen sey, eine Säure von 1,235 specifischen Gewicht zu erreichen. Ausserdem hat Merck nirgendswoher eine Säure von 1,24 specif. Gewicht erhalten können.

Nach den kürzlich von Wislicenus (Ann. der Chem. und Pharmac. CLXIV, 181) angestellten Versuchen sind Merck's Angaben offenbar völlig begründet, indem Ersterer factisch con-

statirt, dass beim Verdunsten einer Lösung von Milchsäure selbst bei *gewöhnlicher Temperatur* (z. B. unter einer Luftpumpe neben Schwefelsäure) in dem rückständigen Liquidum schon wasserfreie Säure = $C^6H^{10}O^5$ vorhanden ist, ehe dasselbe der Formel des Monohydrats = $\dot{H} + C^6H^{10}O^5$ entspricht, dass ferner die Menge der wasserfreien Säure alsdann in dem Maasse darin zunimmt, wie man die Verdunstung fortgehen lässt, wenn nur das abdunstende Wasser fortwährend weggehen kann, und dass selbst von einem gewissen Punkt an aus der wasserfreien Säure allmälig fortschreitend auch Lactid = $C^6H^8O^4$ erzeugt wird. Nach Pelouze (Jahrb. für 1845 S. 148) sollte bekanntlich die Verwandlung von $\dot{H} + C^6H^{10}O^5$ in $C^6H^{10}O^5$ erst bei + 130° und von $C^6H^{10}O^5$ weiter in $C^6H^8O^4$ bei + 250° vor sich gehen; dass sie in so *hohen Temperaturen* natürlich weit rascher erfolgt, hat auch Wislicenus gefunden, dass sie aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur wiewohl langsamer erfolgt, ist neu, interessant und wichtig, als daraus folgt, dass ein der Formel $\dot{H} + C^6H^{10}O^5$ entsprechendes Milchsäure-Monohydrat gar nicht existirt und für den Arzneigebrauch mithin auch nicht verlangt werden kann, und wenn eine Säure von 1,21 bis 1,22 specif. Gewicht auch ein wenig Wasser mehr enthält, als das nicht darstellbare Monohydrat, so ist die Menge davon doch so unbedeutend, um bei pharmaceutischer Anwendung gar nicht in Betracht zu kommen, und enthält dann auch eine solche Säure weder die passive wasserfreie Säure noch Lactid, welche beiden letzten Körper auch nach Wislicenus in Berührung mit Wasser durch Aufnahme desselben nur höchst langsam in die active Milchsäure zurückkehren.

In Gemeinschaft mit Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) wiederholt Merck noch einmal die Erklärung, dass eine Milchsäure von 1,24 spec. Gewicht, wie sie die Pharm. german. verlange, ohne Umsetzung nicht zu erreichen sey, ohne aber gemeinschaftlich eine erreichbare Stärke zu präcisiren, wie Merck im Vorhergehenden allein.

Ueber die *isomeren Milchsäuren* hat endlich Wislicenus (Annal. der Chem. und Pharmacie CLXVI, 3—64) eine sehr gründliche Untersuchung ausgeführt und die erzielten Resultate in einer 61 Seiten umfassenden Abhandlung veröffentlicht. Wegen dieses, ohne Nachtheil nicht viel abzukürzenden Umfangs glaube ich hier um so mehr auf die Abhandlung hinweisen zu dürfen, als der Gegenstand mehr der Chemie als der Pharmacie angehört.

Acidum valerianicum. Nach den Versuchen von Ficinus (Archiv der Pharmacie CCIII, 219) kann der Amyl-Alkohol auf ähnliche Weise zu *Valeriansäure* oxydirt werden, wie der Aethyl-Alkohol zu Essigsäure, wenn man nämlich verdünntes Fuselöl wiederholt durch einen Essigständer gehen lässt, der, anstatt mit Hobelspänen, mit Baldrianwurzeln beschickt worden ist. Ficinus legt dieser Erzeugung der Valeriansäure nur einen wissenschaft-

lichen Werth bei, indem sie zu langsam vorgehe und selbst durch ein auch noch so oft wiederholtes Durchfliessen des Fuselöls eine völlige Verwandlung nicht zu ermöglichen sey, sowie auch durch Verdunstung ein bedeutender Verlust dabei nicht zu vermeiden stehe. — Auch dürfte dabei wohl nicht zu vergessen sein, dass eine aus Fuselöl dargestellte Valeriansäure für den medicinischen Gebrauch unzulässig ist (Jahresb. für 1871 S. 273).

Pierre & Puchot (Journ. de Pharmac et de Ch. 4 Ser. XVII, 203) haben verschiedene Eigenschaften der aus Amyl-Alkohol durch Oxydation bereiteten Valeriansäure studirt, welche Beachtung verdienen, um sie von der nur allein zulässigen Valeriansäure aus der Valerianawurzel zu unterscheiden (Jahresb. für 1871 S. 273).

Auf das Maximum der Concentration gebracht, enthält sie noch 1 Atom Wasser, was durch eine Destillation allein nicht daraus entfernt werden kann. Dieses Monohydrat = $HO + C^{10}H^{18}O^{3}$ hat ein specifisches Gewicht von

0,9470	bei 0°	0,8542	bei + 99°,9
0,8972	„ + 54°,65	0,8095	„ + 147°,5

und einen constanten Siedepunkt von + 178° unter dem normalen Druck von 760 Millimeter.

Enhält diese Säure überschüssiges Wasser, so siedet das Gemisch sehr regelmässig zwischen + 99°,8 und + 100°, und das davon Ueberdestillirende theilt sich in 2 Schichten, wovon die *untere* eine Lösung der Valeriansäure in Wasser, und die obere Valeriansäurehydrat ($3HO + C^{10}H^{18}O^{3}$?) ist. Das Volum dieser beiden scheint ziemlich constant = 23 : 77 oder wie 0,3 : 1 zu seyn, während in der Retorte ein Gemisch bleibt, welches sich nach einigen Minuten ebenfalls in 2 Schichten theilt.

Die Valeriansäure rotirt wie der Rohrzucker nach Rechts, während der sie liefernde Amyl-Alkohol umgekehrt nach Links rotirt.

Das aus dieser Valeriansäure dargestellte *valeriansaure Butyloxyd* rotirt ebenfalls nach Rechts, aber schwächer wie die Valeriansäure.

Das daraus bereitete *valeriansaure Amyloxyd* rotirt noch weit stärker nach Rechts, wie die Valeriansäure.

Anschliessend an diese Versuche haben Pierre & Puchot (am angef. O. S. 204) auch einige Verhältnisse der

Buttersäure und ihrer Verbindungen geprüft. Dieselbe enthält, aufs Maximum der Concentration gebracht, ebenfalls 1 Atom Wasser, der Formel $HO + C^{8}H^{14}O^{3}$ entsprechend. Sie siedet und destillirt constant bei + 155°,5 unter dem Druck von 760 Millimeter, hat ein specif. Gewicht von

0,9697	bei 0°	0,8665	bei + 99°,8
0,9160	„ + 52°,6	0,8220	„ + 139°,8

und zeigt keine bemerkbare Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, ist also optisch unwirksam.

Buttersaurer Baryt ist nach dem Trocknen $= BaO + C^8H^{14}O^3$ und *buttersaures Silberoxyd* $= AgO + C^8H^{14}O^3$.

Buttersaures Aethyloxyd $= C^4H^{10}O + C^8H^{14}O^3$ siedet bei $+113°$ und hat ein specifisches Gewicht von

0,890 bei 0° 0,831 bei $+55°,6$
0,871 „ $+18°,8$ 0,7794 „ $+100°,7$

Buttersaures Methyloxyd $= C^2H^6O + C^8H^{14}O^3$ siedet schon bei $+93°$ und hat ein specif. Gewicht von 0,9056 bei 0°, von 0,8625 bei $+38°,65$ und von 0,815 bei $+78°,6$.

Acidum tartaricum. In Bezug auf den mehrseitig besprochenen Gehalt an Blei in der *Weinsäure* und im Weinstein (Jahresb. für 1869 S. 232) ist Klingelhöffer (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIX, 86) der Ansicht, dass die Fabrikanten der Weinsäure auch jetzt noch keine grossen Fortschritte gemacht haben könnten, indem er von allen untersuchten Proben nur eine einzige bleifrei befunden habe.

Bei diesen Prüfungen hat Klingelhöffer die Angabe von Hager bestätigt gefunden, dass die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Prüfung der Weinsäure auf Blei, zufolge welcher man die Lösung derselben mit Schwefelwasserstoff versetzen und die Abscheidung von Schwefelblei beobachten soll, nicht genügt, sondern dass man bei dieser Abscheidung die Säure vor oder nach dem Schwefelwasserstoff mit Ammoniakliquor neutralisiren müsse, worauf dann bei dem geringsten Gehalt an Blei sogleich wenigstens eine braune Färbung und nachher allmälige Abscheidung vom Schwefelblei in Flocken erfolge.

Bei der Prüfung neutraler weinsaurer Salze auf Blei ist diese Sättigung mit Ammoniak natürlich nicht erforderlich, aber bei der Prüfung des Weinsteins dürfte sie jedoch wohl nöthig werden.

Ob der noch immer so häufige geringe Gehalt an Blei in der Weinsäure auf den menschlichen Organismus schädlich wirke, lässt Klingelhöffer dahin gestellt seyn, aber er ist entschieden der Ansicht, dass man ihn nicht dulden dürfe, indem die Weinsäure durch ihre Verwendung zu Brausepulvern so allgemein und *anhaltend* genossen werde, wie nicht die weinsauren Salze, bei denen man ihn ja verdamme, und weil die eine von ihm erhaltene Probe ausweise, dass die Säure in Fabriken bleifrei erhalten werden könne. Die bleifrei befundene Probe stammte aus der Fabrik von L. Klein an der Bergstrasse; diese bleifreie Säure war klein krystallisirt, und da die bleihaltig befundenen Säuren schön und gross krystallisirt waren, so vermuthet Klingelhöffer, dass sie in Gefässen von Blei dargestellt seyen, was auch wohl ganz richtig seyn dürfte.

Nach Maisch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 224) hat man die Weinsäure im amerikanischen Handel mit 50 Proc. *Bittersalz* (!) verfälscht angetroffen.

Jungfleisch (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin V, 985 und VI, 33) hat gefunden, dass die gewöhn-

liche rechtsdrehende Weinsäure, wenn man sie mit etwas Wasser in einer geschlossenen Röhre auf + 60° erhitzt, in unzerlegbare optisch *inactive Weinsäure* (Mesoweinsäure) verwandelt wird, dagegen bei +175° in die in Rechts- und Links-Weinsäure zerlegbare *Traubensäure* übergeht, während umgekehrt die natürliche Traubensäure unter denselben Umständen bei + 160° jene unzerlegbare inactive Weinsäure erzeugt. Ist die Temperatur von + 175° lange genug unterhalten, so ist die Weinsäure vollständig in ein Gemisch von Traubensäure und von inactiver Weinsäure verwandelt, und zwar bei einer bestimmten Menge von Wasser in einem constanten Verhältnisse. Bei einer niedrigen Temperatur, z. B. + 160°, herrscht die inactive Säure vor, deren relative Quantität dann aber bei steigender Temperatur rasch so abnimmt, dass bei + 175° die Traubensäure schon im Ueberschuss vorhanden ist. Die Menge der gebildeten inactiven Weinsäure nimmt mit der angewandten Mengė von Wasser zu. Es ist nicht vortheilhaft, über + 175 zu erhitzen, weil sich sonst anderweitige Condensationsproducte erzeugen. Zwischen Traubensäure und inactiver Weinsäure besteht daher ein von der Temperatur und von der angewandten Wassermenge abhängiges Gleichgewicht.

Zur Bereitung der inactiven Weinsäure (Mesoweinsäure) schliesst man 1 Atom der gewöhnlichen Rechtsweinsäure mit 2 Atomen Wasser in ein luftdichtes Glasgefäss ein, erhitzt 4 bis 5 Stunden lang auf + 160° und verwandelt das Product in ein saures Kalisalz, welches nun ein Gemenge von weinsaurem, mesoweinsaurem und traubensaurem Kali ist. Behandelt man dann das Salzgemenge mit Wasser, so löst sich das saure mesoweinsaure Kali leicht auf und kann dasselbe aus der von den beiden anderen Salzen abfiltrirten Lösung leicht krystallisirt erhalten werden, um dann beliebig die Mesoweinsäure daraus zu isoliren.

Blanquinque (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIX, 20) hat die Weinsäure mit 1/3 ihres Gewichts Alaun verfälscht gefunden, den man in kleine Stücke zerbrochen mechanisch beigemischt hatte. Bei einer genauen Betrachtung kann man diese unregelmässigen Stücke schon von den Weinsäure-Krystallen unterscheiden, und bleibt man dabei unsicher, so ist der Unterschied leicht durch Reactionen erkannt, schon durch Alkohol, worin sich die Weinsäure leicht löst, der Alaun aber gar nicht, so dass man damit auch leicht den Alaun abscheiden und nachweisen kann, wenn das Gemisch zerrieben worden wäre und als Pulver zur Prüfung vorläge.

Acidum citricum. Für die S. 47 dieses Berichts angedeutete Bereitung der *Citronensäure* aus Kronsbeeren gibt Graeger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 194) das folgende Verfahren an:

Die Kronsbeeren werden in geeigneter Weise zerquetscht und der Saft daraus abgepresst; der Presskuchen wird dann noch 3

Mal mit so vielem Wasser, als Saft abgepresst worden, gut durchgerührt und jedes Mal dasselbe ausgepresst. Die dritte oder letzte Behandlung des Presskuchens lohnt sich natürlich nur dann, wenn man das wieder abgepresste Wasser zum Anrühren eines neuen Presskuchens verwenden kann. Alle erhaltenen Press-Flüssigkeiten werden mit einander vermischt und so lange mit einer Leimlösung versetzt, als sich dadurch noch ein Niederschlag erzeugt. Der reichlich entstehende Niederschlag ist gerbsaurer Leim, von dem man die Flüssigkeit abgiesst und durch ein Tuch klar abfliessen lässt, um den schlammigen Bodensatz in einen Sack zu bringen und nach dem Abtropfen darin auszupressen. Nachdem auch diese Flüssigkeit geklärt und der vorhergehenden zugesetzt worden, bestimmt man in 10 bis 50 C. C. mittelst titrirter Natronlauge den Gehalt an Säure, um diesen auf die ganze Flüssigkeit und danach die nöthige Menge von kohlensaurem Kalk zum Neutralisiren zu berechnen. Nachdem dann die so gefundene Menge von kohlensaurem Kalk der ganzen Flüssigkeit unter Umrühren zugesetzt worden ist, dieselbe keine Kohlensäure mehr entwickelt und sich wieder geklärt hat, kocht man sie in einem kupfernen Kessel unter stetem Umrühren, damit sich der nun ausscheidende citronensaure Kalk nicht fest ansetze. Dieses Kochen wird so lange fortgesetzt, als sich noch citronensaurer Kalk abscheidet, wozu ein etwa 10 Minuten langes Kochen hinreichen wird. Dieser citronensaure Kalk setzt sich rasch zu Boden und wird, nachdem man die geklärte Flüssigkeit davon abgegossen hat, auf ein Filtrum oder in einen Sack gebracht, um ihn nun mit siedendem Wasser so lange auszuwaschen, bis dasselbe ungefärbt davon abfliesst.

Der so erhaltene und getrocknete citronensaure Kalk ist bei richtiger Herstellung fast schneeweiss, und um nun die zu seiner Zersetzung nöthige Menge von Schwefelsäure zu ermitteln, wird etwa 1 Gramm völlig eingeäschert, der Rückstand analytisch auf reinen Kalk untersucht und nach diesem die nöthige Menge von Schwefelsäure für die ganze Menge des citronensauren Kalks berechnet. Nach Rechnung bedürfen zwar 95 Theile des bei $+ 100°$ getrockneten citronensauren Kalks 40 Theile wasserfreie Schwefelsäure, aber mit dieser so berechneten Menge operirt man unsicher, weil der citronensaure Kalk in grösseren Mengen sich nicht leicht austrocknen lässt, und weil er zuweilen auch kohlensauren Kalk beigemengt enthält. Zu dem Einäschern braucht man begreifflich den ganzen citronensauren Kalk nicht zu trocknen, sondern nur von dem noch nassem Salz eine kleine Menge abzunehmen, sobald dieselbe nur denselben Wassergehalt besitzt, wie die übrige ganze Menge.

Zur Zersetzung mit der gefundenen Menge von Schwefelsäure übergiesst man den citronensauren Kalk mit derselben, nachdem sie mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt worden ist, digerirt einige Stunden lang unter öfterem Umrühren in der Wärme, lässt dann absetzen, decanthirt die klare Lösung der frei gewor-

denen Citronensäure, presst die abgepresste Gypsmasse aus und laugt sie noch 2 Mal mit Wasser aus, um diese Waschwasser dann der Hauptlösung zuzufügen. Die erhaltene und kaum röthlich gefärbte Lösung der Citronensäure wird mit ein wenig Thierkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet, wobei sich noch etwas Gyps daraus abscheidet, den man gegen das Ende mehrere Male abfiltrirt, um das Filtrat nun bis zur Syrupsconsistenz zu verdunsten und der Krystallisation zu überlassen, die aber nur sehr langsam erfolgt und zuletzt erstarrt fast alles zu einer Krystallmasse. Zur weiteren Reinigung lässt man die Mutterlauge davon abtropfen, löst die Säure in Wasser auf, filtrirt und lässt wieder verdunsten und krystallisiren, wobei man sie blendend weiss erhält. Graeger erhielt so bei 2 Arbeiten 1 Proc. bis 12 Promille. Die Kronsbeeren waren zu der Zeit schecht gerathen und daher so theuer, dass 100 Pfund $2^1/_2$ Mark kosteten, aber dennoch berechnete sich das daraus zu erzielende 1 Pfund Citronensäure zu nur 1 Mark, während es im Handel 4 Mark kostet, weil die 100 Pfund Beeren 5 Pfund Zucker enthalten, die einen Werth von $1^1/_2$ Mark haben. Graeger zieht es vor, diesen Zucker auf Alkohol zu verwerthen, weil man dabei zugleich äpfelsauren Kalk gewinnen kann, der in nicht ferner Zeit eine Rolle bei der Weinbereitung zu spielen scheine, wenn man den Saft auf $^1/_4$ einkoche, den dabei sich abscheidenden äpfelsauren Kalk abfiltrire, das Filtrat mit Hefe gähren lasse und dann destillire (als Saft scheint hierbei wohl die Flüssigkeit verstanden werden zu sollen, welche von dem citronensauren Kalk abgeschieden wurde).

Auf diese Weise dürfte sich die Citronensäure auch aus den Beeren von Vaccinium oxycoccos da, wo sie vorkommen, noch vortheilhafter, gewinnen lassen, indem der Saft derselben nach Graeger sogar 3 Mal so viel Citronensäure enthalten soll, wie der Citronensaft, so wie auch aus Johannisbeeren, welche neben vielen Zucker in ihrem Saft 1 Procent Citronensäure enthalten sollen.

Kämmerer (Annal. der Chem. und Pharm. CLXX, 176 bis 191) hat eine Reihe von citronensauren Salzen dargestellt, analysirt und beschrieben, und zwar in Richtungen, um für die Aufklärung der chemischen Natur der Citronensäure neue Thatsachen zu gewinnen, so dass ich hier darauf hinweisen zu dürfen glaube.

Acidum gallotannicum. Die im Jahresberichte für 1871 S. 277 mitgetheilten Resultate einer Untersuchhng von Schiff über die Zusammensetzung der *Gallusgerbsäure* und den chemischen Zusammenhang derselben mit der *Gallussäure* sind von Löwe (Zeitschrift für analytische Chemie XI, 365—382) einer gründlichen experimentellen Prüfung unterworfen worden, und zwar insbesondere aus dem Grunde, weil die analytischen Resultate von Schiff ihm nicht genügend die von demselben aufgestellten Formeln zu rechtfertigen schienen, indem z. B. eine Differenz im Gehalt an Wasserstoff von 3,7 anstatt 3,10 keine sichere

Grundlage gewähre. Es handelt sich dabei mithin *zuvörderst* um die Herstellung einer reinen Gallusgerbsäure und *dann* um genaue Elementar-Analysen derselben.

Zu der Erzielung einer reinen Gallussäure bediente sich Löwe des besten im Handel vorkommenden und durch Fällen aus einer Lösung in Wasser durch Schwefeläther gewonnenen sogenannten Tannins, welches bei einer eingehenden Prüfung sich als fast nur noch mit wechselnden Mengen von Gallussäure verunreinigt herausgestellt hatte. Bei diesen Vor-Versuchen fand Löwe, dass man die Gallusgerbsäure aus ihrer Lösung in Wasser durch Kochsalz ausfällen kann, so wie auch, dass man der Lösung der Gallusgerbsäure in Wasser durch Schütteln mit Essigäther die Säure weit schneller und vollkommener entziehen kann, als dieses mit dem bisher dazu allgemein angewandten Schwefeläther bekannt ist, und zwar so, dass es selbst nur eine mässige Menge von Essigäther bedarf, um durch einmaliges Schütteln mit demselben sowohl concentrirten als auch verdünnten Lösungen jeden Gehalt an Gallusgerbsäure zu entziehen, und dass man dann nach der Klärung durch Abziehen und Abdestilliren dieselbe so leicht und schnell gewinnen kann, um wahrscheinlich von dem Essigäther schon bei der Extraction der Gallusgerbsäure aus den Galläpfeln sehr vortheilhafte Anwendung machen zu können.

Als Löwe ferner von der, durch Ausfällen aus einer concentrirten Lösung in Wasser mittelst Schwefeläther dargestellten Gallusgerbsäure 120 Grammen mit 1200 Grammen Wasser und 24 Grammen Schwefelsäure 8 Tage lang und unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers in einer dem Sieden nahen Temperatur erhielt, hatten sich zwar eine kleine Menge von Ellagsäure und etwa 1,5 Grammen eines syrupartigen, Kupferoxyd reducirenden, aber sonst keineswegs in seinen Eigenschaften mit Zucker übereinstimmenden Körpers, im Wesentlichen aber nur Gallussäure erzeugt, woraus nun Löwe gewiss ganz richtig folgert, dass die Gallusgerbsäure kein Glucosid ist, wie solches Strecker (Jahresb. für 1852 S. 128) zuerst darzulegen suchte und dann sehr allgemein als richtig angesehen, jedoch auch von Hlasiwetz, Kawalier und Wetherill zu widerlegen gesucht wurde. Uebrigens war selbst nach der 8tägigen Behandlung noch ein kleiner Theil von der Gallusgerbsäure unverändert geblieben, woraus folgt, dass dieselbe durch die Schwefelsäure nur sehr langsam und schwierig in Gallussäure überführt werden kann. Jene geringen Nebenproducte (Ellagsäure etc.) hängen daher nicht nothwendig mit der Erzeugung von Gallussäure zusammen, sondern sie sind nur als fremde Einmengungen in der angewandten Gallusgerbsäure anzusehen, so dass diese, wenn frei davon, ausschliesslich nur Gallusgerbsäure liefern würde. Um nun eine auch von diesen Einmengungen möglichst freie Gallusgerbsäure für die Elementar-Analysen zu erzielen, behandelte Löwe die reinste käufliche, durch Schwefeläther aus ihrer Lösung in Wasser ausgefällte Gallusgerbsäure auf dreierlei Weise wie folgt:

1. *Dialytisch* in der Art, dass er dieselbe in 90procentigem Alkohol löste, die Lösung in eine Thonzelle goss, diese in einen ebenfalls mit 90procentigen Alkohol gefüllten Exarysator angemessen einsenkte und darin 10 bis 12 Tage verweilen liess. Die Thonzelle war dabei mit einem Caoutchouc-Pfropfen verschlossen, in welchen ein mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetztes Glas eingeschoben worden war, um die Luft auszupumpen und ihren nachtheiligen Einfluss auf die Gerbsäure zu verhindern. Nach jener Zeit war der Alkohol im Exarysator tief gelb gefärbt und es zeigte sich, dass viele Gerbsäure mit durch die Thonzelle gegangen war, so dass, nachdem die Lösung aus derselben ausgegossen worden war, noch 2 Mal nach einander neuer 90procentiger Alkohol eingegossen und damit noch 2 Mal Gallusgerbsäure zurückerhalten werden konnte. Die auf diese Weise aus der Thonzelle erhaltenen Lösungen wurden jede für sich verdunstet, der syrupartige Rückstand mit Aether behandelt, dann mit Wasser verflüssigt, der hartnäckig anhaftende Aether durch gelindes Erwärmen entfernt, filtrirt und das Filtrat auf flachen Schalen an einem dunklen Ort unter einer Glocke über Schwefelsäure völlig ausgetrocknet. Aus allen 3 Flüssigkeiten wurde so die Gallusgerbsäure in hellgelben, leicht abspringenden und geruchlosen Massen erhalten, welche zerrieben ein fast weisses Pulver darstellten, mit Wasser aufquollen und sich leicht, klar und mit hellgelber Farbe in grosser Menge darin auflösten, und welche nach dem Trocknen bei + 120° der Reihe nach bei der Analyse folgende Resultate gaben:

	a	b	c
Kohlenstoff	51,499	51,569	51,542
Wasserstoff	3,748	3,730	3,734
Sauerstoff	44,753	44,701	44,724

Die ersten beiden Portionen wurden je 3 und die dritte Portion 5 Mal analysirt und sind die angeführten Procente die Mittelzahlen dieser Analysen, welche also für alle 3 Portionen vortrefflich übereinstimmende Resultate gaben.

2. *Mit Schwefeläther* in der Art, dass er das beste käufliche Tannin fein zerrieb, zum völligen Austrocknen mehrere Monate lang unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen liess, dann in einer trocknen Flasche mit einer grossen Menge eines wasserfreien Aethers übergoss und nun verschlossen und öfter durchschüttelnd mehrere Tage lang maceriren liess. Die Gallusgerbsäure zerfloss nicht, wie solches bekanntlich stattfindet, wenn die Säure oder der Aether wasserhaltig ist, auch zeigte sich die Gerbsäure bei der Abwesenheit von Wasser nicht unerheblich in dem Aether löslich. Nach dem Abgiessen dieser ersten Lösung wurde die rückständige Gerbsäure noch 5 Mal nach einander mit neuem wasserfreien Aether in gleicher Art behandelt. Alle Aetherlösungen wurden nun vermischt, in einem Scheidetrichter mit 50 bis 60 Grammen Wasser kräftig durch einander geschüttelt und ruhig gestellt. Die Mischung trennte sich dann in 3 Schichten, deren obere der

Aether, die mittlere das Wasser und darunter eine dicke, gelbe und syrupartige Lösung von Gallusgerbsäure war, und wovon die letztere nach dem Abfliessen aus dem Trichter und in gleicher Weise wie vorhin über Schwefelsäure getrocknet die Säure von völlig derselben Beschaffenheit lieferte, wie die nach der ersten Reinigungsweise. Diese Säure wurde nach dem Trocknen bei +120° sechs Mal analysirt und das Mittel dieser 6 Analysen findet sich gleich nachher unter a. aufgestellt. Löwe analysirte nämlich noch die aus dem abgenommenen Aether abgeschiedene Gerbsäure 4 Mal und die anfangs überhaupt nicht von dem Aether aufgelöste Gerbsäure ebenfalls 4 Mal nach dem Trocknen bei +120°, und das Mittel der Resultate findet sich in der nun folgenden Uebersicht mit b und c bezeichnet:

	a	b	c	
Kohlenstoff	51,580	51,618	51,680	Proc.
Wasserstoff	3,674	3,726	3,657	„
Sauerstoff	44,746	44,756	44,663	„

Auch diese Resultate stimmen mit einander und mit den vorhin erhaltenen vortrefflich überein.

3. *Mittelst Kochsalz und Essigäther* in der Art, dass Löwe 120 Grammen des besten käuflichen Tannins in 1 Liter einer Mischung von gesättigter Kochsalzlösung und Wasser auflöste und die Lösung in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage an einem dunklen Ort ruhig stellte. Es hatte sich dann ein geringer halbflüssiger Rückstand auf dem Boden abgelagert, welcher nachher mit a wieder zur Sprache kommt. In der davon völlig klar abgeschiedenen Kochsalzlösung wurde nun bis zur Sättigung reines Kochsalz gelöst und einige Tage lang an einem gegen Licht geschützten Orte ruhig gestellt, während welcher sich die Gallusgerbsäure grösstentheils in Gestalt einer hellgelben, amorphen und *klebenden* Masse daraus abgeschieden hatte. (Die von derselben abgeschiedenen Kochsalzlösung enthielt nur noch wenig Gerbsäure, aber alle derselben beigemengt gewesene Gallussäure, welche beide sich durch Schütteln mit Essigäther daraus ausziehen und durch Verdunsten desselben gewinnen liessen, die letztere krystallisirt und die erstere amorph.) Jene als klebrige Masse ausgeschiedene und beim Abgiessen der gesättigten Kochsalzlösung zurückgebliebene Gallusgerbsäure wurde mit 800 Grammen Wasser verflüssigt, wieder durch Auflösen von Kochsalz ausgeschieden (um alle Gallussäure zu entfernen), dann in einer Mischung von 1 Volum gesättigter Kochsalzlösung und 2 Volumen Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und aus derselben die Gallusgerbsäure durch Schütteln mit Essigäther ausgezogen. Der dann in der Ruhe oben auf klar abgeschiedene Essigäther wurde abgenommen, der Aether abdestillirt, die rückständige Lösung von Gallusgerbsäure in Wasser durch Erwärmen ganz von Aether befreit, filtrirt und wie vorhin auf flachen Schalen unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet, wobei die Gallusgerbsäure als eine hellgelbe, amorphe, durchsichtige und leicht abspringende Masse

erhalten wurde, welche zerrieben ein fast weisses Pulver gab, und nach dem Trocknen bei + 120° bei 3 Analysen als Mittel

	Gefunden:		Berechnet:
Kohlenstoff	51,600	Proc.	51,852
Wasserstoff	3,661	„	3,704
Sauerstoff	44,739	„	44,444

herausstellte. Die nach allen 3 Methoden gereinigte Gallusgerbsäure hat sehr gut mit einander übereinstimmende Resultate ergeben, und betrachtet Löwe dieselben gerade dadurch als völlig constatirt, auch sind sie denen völlig gleich, welche früher Berzelius und Mulder (Jahresb. für 1848 S. 127) erhalten haben, woraus folgt, dass schon diese beiden Chemiker eine reine Gerbsäure in Händen hatten.

Berechnet man nun aber diese Resultate zu einer Formel, so stimmt damit keine andere besser überein, als $C^{28}H^{24}O^{18}$, wie die so eben nach dieser Formel berechneten und neben die Versuchsresultate aufgestellten Procente deutlich ausweisen, und würde nach dieser Formel die Gallussäure, welche bekanntlich der Formel $C^{28}H^{24}O^{20}$ entspricht, eigentlich als ein Oxydationsproduct von der Gallusgerbsäure auftreten, wie solches Pelouze früher angab, während Löwe (Jahresb. für 1868 S. 281) in seinen früheren Abhandlungen gerade umgekehrt die Gallusgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure zu seyn schien. Wiewohl aber schon die Resultate der früheren Versuche von Mulder, Hlasiwetz, Wetherill, Kawalier (Jahresb. für 1867 S. 274) und Löwe selbst durchaus nicht mit der Annahme in Uebereinstimmung zu bringen waren, dass sich Sauerstoff bei der Verwandlung der Gallussäure betheilige, so hielt es Löwe doch noch für nöthig, darüber entscheidende Versuche anzustellen. Er schloss daher eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung der nach der dritten Methode rein dargestellten Gallusgerbsäure in 6 verschiedene Röhren so hermetisch ein, dass die Luft vollkommen davon ausgeschlossen war und blieb, legte dieselbe in ein Bad von gesättigter Kochsalzlösung, um sie darin mehrere Tage lang auf + 108 bis 110° zu erhitzen. Während der Zeit hatte die Flüssigkeit in den Röhren zwar eine dunklere Farbe angenommen, war aber klar geblieben und setzte nach dem Erkalten derbe Krystallkrusten von Gallussäure ab, die sich also auf alleinige Kosten der Gallusgerbsäure und *ohne alle Concurrenz von Sauerstoff* gebildet hatten, und welche durch Auflösen, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisiren leicht völlig rein zu erhalten waren. Bei der Analyse gab dieselbe völlig mit der Formel für Gallussäure $= C^{28}H^{24}O^{20}$ übereinstimmende Resultate.

Als dann Löwe die Lösung der Gallusgerbsäure in Wasser allein und ohne den Zusatz von Schwefelsäure in 6 Röhren ohne Luft oder Sauerstoff hermetisch einschloss und dieselbe in gleicher Weise mehrere Tage lang im Kochsalzbade bei + 108 bis 110° erhitzt hatte, fand er die Gallusgerbsäure ebenfalls in Gal-

lussäure verwandelt, wodurch also die frühere Angabe, dass diese Verwandlung auch schon allein in einer gewissen höheren Temperatur (also ohne Concurrenz von Sauerstoff und ohne Mitwirkung von Säuren) erfolge, eine neue schöne Bestätigung erfährt.

Die Ansichten über die Natur der Gallusgerbsäure von Strecker, Knop, Wetherill, Pelouze und früher auch von Löwe selbst, dass nämlich dieselbe ein Glucosid oder isomerisch mit der Gallussäure sey, oder in diese durch Oxydation übergehe, erklärt Löwe durch seine neuen Versuche wiederum für völlig unrichtig. Aber was nun? Jetzt erinnerte sich Löwe an die schon von Mulder nach seinen analytischen Resultaten berechnete Formel $= C^{28}H^{20}O^{18}$ für die Gallusgerbsäure, welche auch Schiff anerkennt, und dass Mulder daneben die Vermuthung ausgesprochen habe, dass wahrscheinlich die bei $+120°$ getrocknete Gerbsäure hartnäckig noch Wasser zurück halte. Um darüber Aufschluss zu bekommen, setzte Löwe die bei $+120°$ gut getrocknete Gallusgerbsäure einer Temperatur von $+140$ bis $145°$ aus, bei der sie sich noch nicht chemisch veränderte, und fand bei 5 Mal wiederholten Versuchen, dass sie dann doch noch 0,8 Procent Wasser verlor, und dass sie nach diesem Trocknen bei 5 Analysen nicht allein unter sich, sondern auch mit der Formel $C^{28}H^{20}O^{18}$ vortrefflich übereinstimmende Resultate ergab, nämlich von 2 verschiedene Austrocknungen bei $+140—145°$ gefunden

	Gefunden		Berechnet nach $C^{28}H^{20}O^{18}$
Kohlenstoff	52,126	52,073	52,174 Proc.
Wasserstoff	3,336	3,248	3,106 „
Sauerstoff	44,538	44,679	44,720 „

Hieraus folgert Löwe nun gewiss ganz richtig, 1) dass diese Zusammensetzung der Gallusgerbsäure beigelegt werden müsse, 2) dass die von Strecker ihr in Bezug auf die von demselben vindicirte Glucosidnatur aufgestellte Formel $C^{54}H^{44}O^{34}$ nun wohl als völlig beseitigt anzusehen sey, und 3) dass die (von Schiff so schön demonstrirte) Verwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure und die der letzteren umgekehrt wieder in die erstere auf einer Assimilirung und Wiederabscheidung von 2HO erfolge, wobei er sich jedoch dahin ausspricht, dass diese 2 Atome Wasser nicht einfach als solches aufgenommen und wieder abgeschieden würden, sondern dass dabei zugleich auch eine Umlagerung der Atome von den Grundstoffen vor- und wieder zurückgehe (anscheinend also nicht so, wie Ref. im Jahresberichte für 1871 S. 279 vorstellte, wonach 1 Atom Gerbsäure in 2 Atome Gallussäure übergeht, und diese wieder in jene zurückkehren), aber ohne dass sich Löwe darüber weiter erklärend ausspricht.

Bei der Reinigung des käuflichen Tannins mittelst Kochsalz ist vorhin von einem halbflüssigen Rückstande die Rede gewesen und derselbe mit a bezeichnet worden. In demselben vermuthete Löwe der Gallusgerbsäure beigemischte fremde Körper und zur

Erforschung derselben löste er ihn 4 Mal nach einander in einer neuen Mischung von gesättigter Kochsalzlösung und Wasser wieder auf und liess ihn durch Erkalten sich wieder ausscheiden. Derselbe löste sich dann leicht und mit hellgelber Farbe in Essigäther bis auf einen kleinen braunen Rückstand, und die davon abfiltrirte Lösung gab beim Verdunsten wieder eine syrupartige Masse, welche sich bei weiterer Prüfung als eine gelblich gefärbte Gerbsäure herausstellte, welche beim Verbrennen eine kleine Menge einer Asche von Erden zurückliess, von denen Löwe die etwas schwerere Löslichkeit in Essigäther ableitet.

Löwe prüfte auch die Angabe, nach welcher eine Lösung von essigsaurem Cadmium mit Gallusgerbsäure einen gelblich weissen Niederschlag geben soll, aber er konnte diese Fällung mit einem zinkfreien Salz nicht hervorbringen, weder sogleich noch nach längerem Stehen.

Erhitzt man die Gallusgerbsäure mit der 6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure in siedendem Wasserbade, so erzeugt sich daraus die *Rufigallussäure* (Jahresb. für 1871 S. 280), während die Gallussäure unter demselben Umständen mit starker Entwickelung von schwefliger Säure ein braunes amorphes Product hervorbringt, welches mit der Rufigallussäure in keiner Beziehung steht, und aus dieser verschiedenen Reaction folgert Löwe, wie oben schon erwähnt, dass die Gallusgerbsäure kein einfaches Condensationsproduct von 2 Atomen Gallussäure d. i. eine *Digallussäure* seyn könne.

Eine Lösung der reinen Gallusgerbsäure in Wasser bleibt in einer zugeschmolzenen und fast luftleeren Glasröhre im Lichte und selbst im blauen Lichte lange Zeit unverändert, aber beim Luftzutritt stellt sich daran bald eine Bildung von Schimmel ein.

Was dann Löwe noch über einige andere Gerbsäuren angibt, ist bereits S. 18 mitgetheilt worden, und dass der Sumach dieselbe Gerbsäure enthält, wie die asiatischen Galläpfel, findet sich S. 164 dieses Berichts referirt.

Schiff hat seine schöne Arbeit über die Gallusgerbsäure, worüber im Jahresberichte für 1871 S. 277 nach den Berichten der deutsch-chemischen Gesellsch. in Berlin referirt wurde, nun ausführlich in den „Annal. der Chemie und Pharm. CLXX, 43 bis 88“ mitgetheilt.

2. Organische Basen.

Abscheidung organischer Basen. Im Jahresberichte für 1866 S. 256 ist mitgetheilt worden, wie Scheibler in der *Metawolframsäure* ein ausgezeichnetes Fällungsmittel für organische Basen entdeckt und zugleich die zweckmässigste Anwendung derselben in Gestalt eines Natronsalzes erkannt habe, von dem auch damals

gleich schon Wicke zur Isolirung des Corydalins ein glückliche Anwendung gemacht hatte. Scheibler (Chemisches Centralblatt 3 F. III, 709 und 713) hat seine Versuche darüber fortgesetzt und nun gefunden, dass bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf wolframsaure Salze zwei neue Doppelsäuren entstehen, welche Wolframsäure und Phosphorsäure enthalten, und die sich zur Fällung organischer Basen noch viel besser eignen, wie die früher empfohlene Metawolframsäure. Scheibler nennt die beiden neuen Säuren summarisch

Phosphorwolframsäuren und gibt über die Bereitung, Zusammensetzung etc. derselben Folgendes an:

Die *eine* wird erhalten, wenn man das sogenannte zweifach-wolframsaure Natron (nach der modernen Formel $= W^7\Theta^{25}Na^6H^8 + 12H^2\Theta$) mit der Hälfte seines Gewichts einer Phosphorsäure von 1,13 spec. Gewicht in siedendem Wasser auflöst, die Lösung kurze Zeit sieden und dann erkalten lässt, wobei ein Natronsalz, wenn die Flüssigkeit eine geeignete Concentration bekommen hatte, in schönen Krystallen daraus anschiesst, welches die eine der Phosphorwolframsäuren gebunden enthält und nach der noch nicht zu verbürgenden Formel $= P^2W^6\Theta^{31}Na^5H^{11} + 13H^2\Theta$ zusammengesetzt zu seyn scheint. Die Krystalle dieses Salzes gehören nach Groth in Strassburg dem triklinischen System an. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbarium, so schlägt sich das schwerlösliche Barytsalz dieser Phosphorwolframsäure nieder, und wird dasselbe unter Zusatz von Salzsäure in siedendem Wasser gelöst, aus der Lösung der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat verdunstet (wobei eine durch Staub etc. auftretende blaue Färbung durch 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure wieder beseitigt werden muss), so schiesst die freie Phosphorwolframsäure $= PW^{11}\Theta^{43}H^{15} + 18H^2\Theta$ in prachtvollen, diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Octaedern an, welche sich so leicht in Wasser lösen, dass eine bei + 12°,5 gesättigte Lösung 66,85 Proc. wasserfreier Säure enthält. Die krystallisirte Säure verwittert an der Luft äusserst rasch zu einem weissen Pulver.

Die *zweite* Phosphorwolframsäure $= PW^{10}\Theta^{38}H^{11} + 8H^2\Theta$ wird in ähnlicher Weise aus dem einfach-wolframsauren Natron erhalten, wenn man dasselbe siedend mit Phosphorsäure behandelt, die alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, mit Chlorbarium ausfällt, und das entstehende Barytsalz wie vorhin durch Schwefelsäure zersetzt. Diese Phosphorwolframsäure bildet *würfelförmige* Krystalle.

Diese beiden Phosphorwolframsäuren, besonders die letztere in Würfeln, betreffen nun das richtige Reagens für organische Basen, indem sie dieselben ohne Ausnahme und meist vollständig aus höchst verdünnten Lösungen niederschlagen, so dass dadurch z. B. Strychnin und Chinin noch deutlich angezeigt werden, wenn von ersterem 1 Theil in 200000 und von letzterem 1 Theil in 100000 Theilen einer Flüssigkeit enthalten ist. Die Nie-

derschläge sind flockig und voluminös, werden aber beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit etwas dichter, so dass sie dann leicht abfiltrirt und mit angesäuertem Wasser gewaschen werden können. — Die Niederschläge sind natürlich Salze von den organischen Basen mit den Phosphorwolframsäuren.

Zur Rein-Darstellung organischer Basen aus pflanzlichen und thierischen Extracten eignen sich die Phosphorwolframsäuren nicht, sondern nur zu ihrer ersten Abscheidung aus denselben, weil in die Niederschläge auch Farbstoffe, peptonartige Körper, etwas Kalisalze etc. mit eingehen; sie bilden aber werthvolle Reagentien zur Entfernung einer Gruppe von Körpern aus complicirt zusammengesetzten Extracten, deren Beseitigung für die weitere Erforsehung der Natur dieser Extracte oft erwünscht seyn kann. Fällt man übrigens in Fractionen, so enthalten die ersten Niederschläge den Farbstoff und andere Unreinigkeiten, so dass die folgenden Fällungen dann meist reine Basen enthalten. Diese Basen gewinnt man aus den Niederschlägen durch Zersetzung mit kaustischem Kalk oder kaustischem Baryt, die sich mit den Phosphorwolframsäuren zu völlig unlöslichen Salzen verbinden und die Basen frei machen. Da die Fällungen mit den Phosphorwolframsäuren nur in sauren Lösungen entstehen, so säuert man die zu zerlegenden Extracte zweckmässig mit Schwefelsäure an, um diese Säure, so wie den angewandten Ueberschuss von den angewandten Phosphorwolframsäuren aus dem Filtrate durch Basen genau wieder entfernen zu können. Das alsdann resultirende Filtrat repräsentirt das ursprüngliche Extract, woraus alle organischen Basen, Farbstoffe etc. entfernt worden sind, ohne dass ein anderer Körper hineinanalysirt worden wäre.

Wahrscheinlich dürften sich die Phosphorwolframsäuren sowohl bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, als auch als Gegengifte bei Vergiftungen mit organischen Basen sehr werthvoll erweisen, worüber jedoch noch keine Versuche angestellt worden sind.

Diese Phosphorwolframsäuren werden nach Schering (Buchn. N. Repert XXII, 312) bereits in der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin bereitet und zur Disposition gestellt.

Guldensteden Egeling (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland V, 352) hat die im Jahresberichte für 1867 S. 284 mitgetheilte Angabe von Bert über die Fällbarkeit des Strychnins durch Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) experimentell geprüft und auch noch auf einige andere organische Basen ausgedehnt, um zu erfahren, ob man den Phenyl-Alkohol nicht bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Abscheidung organischer Basen zweckmässig anwenden könne, aber gefunden, dass er wohl Abscheidungen hervorbringt, dass er ihn aber für diesen Endzweck als ungeeignet erklären zu müssen glaubt.

Propylaminum. Nachdem die erfolgreiche Anwendung dieser organischen Base von Awenarius in Petersburg beim acuten

Rheumatismus im Jahr 1854 wohl mitgetheilt und bekannt geworden war, anscheinend aber anderswo keine oder nur sehr beschränkte Berücksichtigung in der medicinischen Praxis gefunden hat, scheinen erst die seit 1872 und besonders 1873 in den Pariser Hospitälern von Dujardin-Beaumetz, Besnier etc. gemachten Erfahrungen dieser Base einen allgemeinen Gebrauch sichern zu wollen, worüber Gubler im „Journ. de Pharm. et de Ch 4 Ser. XVII, 226" allgemeine Mittheilungen macht. Ref. glaubt daher auf seine Referate im „Jahresb. für 1855, S. 113; für 1859 S. 115; für 1860 S. 143 und für 1862 S. 150" aufmerksam machen zu sollen, indem darin alles vorkommt, was ein Pharmaceut in wissenschaftlicher und practischer Beziehung davon wissen muss. Namentlich erinnert Ref. daran, dass es durchaus nicht einerlei ist, aus welchem Material diese Base für den medicinischen Gebrauch dargestellt worden ist (Jahresb. für 1859 S. 116), zumal man das Propylamin practisch noch nicht sicher von seinen metameren Aethylomethylamin und Trimethylamin zu unterscheiden gelernt hat.

Coniinum. Im Jahresberichte für 1870 S. 348 ist mitgetheilt worden, wie Schiff das *Coniin* durch trockene Destillation von Dibutyraldin künstlich hervorzubringen entdeckt habe, dass sich daneben aber auch noch einige andere Körper erzeugen, und dass noch nicht alle Unsicherheiten beseitigt zu seyn schienen, ob die hervorgebrachte Base wirklich mit dem natürlichen Coniin völlig identisch sey. Schiff (Annal. der Chemie und Pharmac. CLVI, 88) hat nun weitere Versuche darüber angestellt und dadurch nun sicher nachgewiesen, dass die dargestellte Base wirklich die Zusammensetzung des Coniins = $C^{16}H^{30}N$ hat, dass sie auch im Allgemeinen die von dem natürlichen Coniin bekannten Eigenschaften besitzt, dass sie jedoch gewisse Abweichungen darin darbietet, welche er damals für unwesentlich und zufällig halten zu dürfen glaubte, die er daran aber jetzt als constant und so weit reichend constatirt hat, dass das künstliche Coniin nur als eine isomerische Modification von der natürlichen Base angesehen werden kann, in Folge dessen er es jetzt mit

Paraconiin bezeichnet. Die abweichenden Eigenschaften bestehen nämlich in den folgenden:

Das künstliche Coniin hat ein etwas höheres *spec. Gewicht*, wie das natürliche, in dem Verhältniss wie 0,913 : 0,886 bei 0°, wie 0,899 : 0,873 bei + 15° und wie 0,842 : 0,811 bei + 90°. — Der *Siedepunkt* ist dagegen für beide gleich und zu +168° anzunehmen.

Das künstliche Coniin erfährt von 0° bis +90° eine *Ausdehnung* von 1 zu 1,084, das natürliche Coniin dagegen von 1 zu 1,091, und hat also das letztere innerhalb obiger Temperaturgrade ein um 0,007 grösseres Ausdehnungsvermögen.

Der *Geruch* beider Basen ist nicht völlig gleich, was vielleicht von einem geringen Gehalt an ätherischem Oel aus der Pflanze

in dem natürlichen Coniin herrührt. (Das natürliche Coniin enthält aber fast immer etwas Methylconiin — Jahresb. für 1854 S. 137 — was vielleicht den Geruch abändern könnte, aber Schiff gibt nicht an, ob er sich für diese vergleichenden Eigenschaften von der Abwesenheit des Methylconiins überzeugt habe.) Aelteres und etwas verharztes natürliches Coniin zeigte sich übrigens nicht verschieden von der künstlichen Base. — Im *Geschmack* zeigten dagegen beide Basen keinen Unterschied.

In der Wirkung auf den *polarisirten Lichtstrahl* zeigen sich beide Basen wesentlich verschieden, indem das künstliche Coniin gar keine Wirkung darauf ausübt, während ihn das natürliche um 15°,6 nach Rechts dreht.

Gegen *Wasser* zeigen beide Basen eine gewisse Verschiedenheit: während eine gesättigte Lösung des natürlichen Coniins in Wasser beim Erwärmen auf etwa 60° bekanntlich durch Ausscheidung von Coniin ganz milchweiss trübe wird, zeigte eine gesättigte Lösung des künstlichen Coniins in Wasser bei +60° eine auffallend geringe Trübung. Das natürliche Coniin ist also in *kaltem* Wasser reichlicher löslich, wie das künstliche oder in *warmem* Wasser weniger löslich wie das künstliche. Ausserdem löst umgekehrt das natürliche Coniin selbst mehr Wasser auf wie das künstliche.

In den physiologischen Wirkungen bei Fröschen, Katzen etc. zeigten beide Basen keine erhebliche Verschiedenheiten.

Während mehrere Chemiker das salzsaure Salz von dem natürlichen Coniin nur undeutlich krystallisirt und zerfliesslich erhielten, Wertheim aber in messbaren und luftbeständigen Krystallen bekam, erhielt Schiff unter gleichen Umständen von beiden Basen mit Salzsäure nur syrupöse Rückstände, welche erst nach einiger Zeit undeutlich krystallisirten, wiewohl bei der natürlichen Base etwas leichter als bei der künstlichen. Diese Differenz glaubt Schiff jedoch von einer geringen Beimengung von Paradiconin ($= C^{16}H^{54}N$) bei dem künstlichen Coniin ableiten zu dürfen, weil das Paradiconin, von dem nachher die Rede seyn wird, mit Salzsäure ein ganz unkrystallisirbares Salz bildet.

Bei der Einwirkung von erwärmtem *Salzsäuregas* auf den Dampf des künstlichen Coniins entsteht nur eine blaugrüne Färbung, während das natürliche Coniin aber ein indigoblaues Product erzeugt. Wird dabei die Temperatur nicht niedrig genug erhalten, so entsteht nur eine schmutzig violette Reaction. Die schönste indigoblaue Färbung tritt auch auf, wenn man Verbindungen von der natürlichen Base erhitzt, welche dabei gasförmige Salzsäure und dampfförmiges Coniin entwickeln, wie z. B. die Doppelsalze des salzsauren Coniins mit Platinchlorid, Goldchlorid etc.

Die salzsauren Salze beider Basen zeigen sich gegen Platinchlorid nicht wesentlich verschieden; sie erzeugen damit ein gleich zusammengesetztes Doppelsalz $= C^{16}H^{30}N + HCl + PtCl^{2}$, welches in Wasser löslich ist, sich daher aus verdünnten Lösungen nicht

abscheidet und aus concentrirten Lösungen in Gestalt eines dicken Oels, welches bald zu pommeranzengelben Krystallen erstarrt, die von beiden Basen unter einem Mikroscop identisch erscheinen.

Eine wichtige und die ungleiche chemische Natur erklärende Differenz zeigen beide Basen in ihrem Verhalten gegen Aethyljodür; sie lösen sich zwar beide darin zu einer klaren Flüssigkeit auf, die nach einiger Zeit trübe wird und allmälig an der Oberfläche des Aethyljodürs eine ölige in Wasser lösliche Schicht ausscheidet; nun aber wissen wir bereits durch Kekulé und v. Planta, dass sich dabei aus dem *natürlichen* Coniin jodwasserstoffsaures Aethylconiin erzeugt, aus dessen Lösung durch Kali das Aethylconiin abgeschieden wird, welches letztere bei der Einwirkung von Aethyljodür in das Jodür einer Ammoniumbase übergeht, welches durch Kali nicht verändert wird; während das *künstliche* Coniin dagegen mit dem Aethyljodür schon bei der ersten Behandlung ein durch Kali nicht zersetzbares Ammoniumjodür gibt, und wird die Lösung desselben in Wasser mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, so erhält man die Lösung eines Körpers, der vollständig den Character der organischen Ammoniumhydrate an sich trägt.

Hiernach demonstrirt Schiff die rein chemische Differenz beider Basen als darin begründet, dass das natürliche Coniin in seinem Atomcomplex 1 Aequivalent substituirbaren Wasserstoff besitzt, welches dem künstlichen Coniin ganz fehlt.

Wie nun schon in dem citirten Jahresberichte angedeutet, so entstehen bei der trocknen Destillation des Dibutyraldins ausser dem Paraconiin noch andere Körper, von denen allen bei einer fractionirten Rectification bis zu + 175° vorzugsweise das Paraconiin abdestillirt und der Siedepunkt darauf bedeutend steigt, und hat Schiff die in höherer Temperatur übergehenden Portionen dieses Mal genauer verfolgt. In dem bei + 180° bis 195° und von + 195° bis zu 205° übergehenden Portionen zeigte sich noch etwas Paraconiin, aber vorzugsweise eine andere Base, welche Schiff

Paradiconin nennt und welche er nach der Formel $C^{32}H^{54}N$ zusammengesetzt fand. Aber wegen des Weiteren glaube ich hier auf die Abhandlung verweisen zu dürfen.

Ebenso übergehe ich hier die dieses Mal von Schiff ganz speciell angegebene Bereitungsweise des künstlichen Coniins, welches von nun an Paraconiin genannt werden muss, weil es sich als eine iso- oder meta-merische Modification vom natürlichen Coniin herausgestellt und deshalb noch weniger, wie früher, Aussicht hat, in den Kreis der Arzneimittel eingeführt zu werden.

Strychninum. Von dem *Strychnin* und den Salzen desselben verlangt die Pharmasopoea germanica durch ihre Prüfung mit Salpetersäure eine *völlige* Abwesenheit von Brucin. Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) wenden dagegen ein, dass die letzten Antheile von Brucin nur mit grossem Verlust und

mit einer erheblichen Preiserhöhung aus dem Strychnin zu entfernen seyen, und sie sind daher der Ansicht, dass eine schwache rothe oder braunrothe Färbung durch die Salpetersäure nicht zu beanstanden seyn dürfte.

Morphinum. Nach L. Siebold (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 309) gibt das Morphin eine ausgezeichnet kennzeichnende Reaction, wenn man es in wenigen Tropfen einer concentrirten Schwefelsäure auflöst und in die Mitte der Lösung eine kleine Menge von reinem überchlorsaurem Kali (Perchlorate of Potassium) wirft: unmittelbar darauf entwickelt sich dann um dieses Salz herum eine tief braune Farbe, die sich dann weiter in der Flüssigkeit verbreitet, und welche durch gelindes Erwärmen noch schöner wird. Man soll dadurch noch 0,0001 Gramm Morphin bestimmt erkennen können. Es ist dabei jedoch durchaus erforderlich, dass das überchlorsaure Kali keine Spur von chlorsaurem Kali (Chlorate of Potassium) enthält.

Die bekannten Reactionen zur Constatirung des *Morphins* mit 1) concentrirter Schwefelsäure, 2) mit dem Fröhde'schen Reagens (Jahresb. für 1868 S. 286), 3) mit Chlorwasser und Ammoniak, 4) mit Eisenchlorid und 5) mit Eisenchlorid und Kaliumeisencyanid von Kieffer (Jahresb. für 1858 S. 145) sind ferner von Kalbruner (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 470) einer vergleichenden experimentellen Prüfung unterworfen worden, und hat derselbe die von Kieffer die übrigen, wenigstens in Betreff der Empfindlichkeit und Sicherheit, weit übertreffend befunden. Dieselbe beruht nämlich auf der Reduction des Kaliumeisencyanids zu Kaliumeisencyanür durch Morphin und Bildung von Berlinerblau aus dem letzteren durch Eisenchlorid. Kalbruner räth jedoch, diese beiden Reagentien in Lösung nicht mit einander zu vermischen und das Gemisch für die Reaction in Anwendung zu bringen, weil es sich bald zersetzt, braun und darauf grün färbt etc., sondern die auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit zuerst mit der Lösung von Eisenchlorid und darauf mit der von Kaliumeisencyanid zu versetzen und die blaue Färbung durch erzeugtes Berlinerblau zu beobachten.

Zu der Lösung von ***Eisenchlorid*** soll man 30 Gran krystallisirtes Eisenchlorid in 4 Drachmen Wasser, und

Zu der Lösung von ***Kaliumeisencyanid*** dagegen nur 2 Gran desselben in 4 Drachmen Wasser auflösen.

Die Lösung des Eisenchlorids darf selbstverständlich durchaus kein Eisenchlorür enthalten, sie muss daher richtig beschaffen seyn und gegen Licht geschützt aufbewahrt werden (S. 249 dieses Berichts), und die Lösung des Kaliumeisencyanids darf selbst nur wenige Tage lang vorräthig gehalten werden, weil sie sich leicht verändert und unbrauchbar wird.

Die Reaction selbst führt Kalbruner damit in der Art aus, dass er ein wenig von der vermuthlich Morphin enthaltenden Flüssigkeit mit 5 bis 6 Tropfen von der Eisenchloridlösung und

darauf mit 3 bis 4 Tropfen der Kaliumeisencyanidlösung versetzt: es folgt dann bei Gegenwart von $^{1}/_{4000}$ salzsauren Morphin eine intensiv *dunkelblaue*, von $^{1}/_{7000}$ eine *lichtblaue* und von $^{1}/_{14000}$ eine *dunkel blaugrüne* Färbung, welche letztere bei einigem Stehen dunkelblau wird, und während einiger Stunden scheiden sich aus allen 3 Proben dunkelblaue Flocken von Berlinerblau ab.

Die zuletzt angeführte Verdünnung bildet den Grenzpunkt einer unfehlbaren Reaction, denn bei einer Verdünnung von $^{1}/_{30000}$ bis $^{1}/_{60000}$ entsteht nur eine grüne Färbung, welche, da auch andere Körper so reagiren, nicht mehr entscheidend ist.

Die blaue Reaction wird weder durch Erwärmen noch durch einen mässigen Ueberschuss verhindert, wohl aber durch einen Ueberschuss an Säure.

Gummi, Zucker, Kirschlorbeerwasser, Zimmetwasser, Chinin, Atropin und Strychnin üben, wenn sie zugleich in einer Flüssigkeit vorhanden sind, keinen Einfluss auf die blaue Reaction aus, und eben so erfolgt dieselbe auch gut in Lösungen des Morphins in Alkohol, Glycerin und in Kalkwasser, aber ein grosser Ueberschuss von Alkalien verhindert sie dadurch, wie leicht einzusehen, dass sie die Bildung von Berlinerblau aufheben, in Folge dessen also auch eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit vor der Prüfung schwach angesäuert werden muss.

Bei Anstellung der Reaction ist der Einfluss des directen Sonnenlichts auf die Flüssigkeit sorgfältig zu vermeiden.

Vor Anstellung der Reaction prüft man die auf Morphin zu untersuchende Flüssigkeit erst allein mit Kaliumeisencyanid, ob sie nicht auf die Reaction abändernd wirkende Substanzen enthält, wie z. B. Eisenoxydulsalze, Carbolsäure, Präparate von Nelken, Nelkenpfeffer (Jahresb. für 1871 S. 124) etc. enthält, wiewohl man die letzteren Körper auch durch den Geruch erkennen kann.

Wenn man nun auch durch diese Reaction das Morphin selbst in sehr geringen Mengen constatiren kann, so hält es Kalbruner bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen doch noch für nothwendig, das Morphin aus den Massen zu isoliren, wozu von Seiten der Chemiker mehrere Methoden ermittelt worden seyen.

(Da übrigens das Morphin, wie wir schon seit 1833 durch Robiquet und Pelletier wissen, schon allein durch Eisenchlorid zersetzt und unter anderen in ein blaues Product verwandelt wird, so will es richtiger scheinen, die Reaction nach Kieffer's Vorschrift in der Art auszuführen, dass man das Morphin oder Morphinsalz in möglichst wenig Kalilauge löst oder eine auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch macht, nun eine Lösung von Kaliumeisencyanid zufügt — welches in dieser alkalischen Flüssigkeit durch vorhandenes Morphin augenblicklich zu Kaliumeisencyanür reducirt wird —, dann die Mischung mit Salzsäure schwach sauer macht und nun erst zur

Erzeugung von Berlinerblau die Lösung mit Eisenchlorid vermischt? Ref.)

Kalbruner hat darauf seine Reactionsweise für Morphin mit Eisenchlorid und Kaliumeisencyanid auch noch auf andere Körper angewandt und gefunden:

Chinin und *Chinidin* in concentrirter Lösung ihrer Salze bewirken eine hellgrüne in dunkelgrün übergehende Farbe.

Strychnin in salpetersaurer Lösung bringt eine licht grüne Färbung hervor.

Atropin in schwefelsaurer Lösung gibt eine grünliche Färbung.

Benzin wird bleibend grün gefärbt.

Benzoësäure wird durch Kaliumeisencyanid nicht verändert, aber auf Zusatz von Eisenchlorid weisslich getrübt.

Terpenthinöl bleibt unverändert, hinzugefügtes Morphin ruft aber sogleich eine blaue Färbung hervor.

Kalbruner's Prüfungsweise gibt endlich auch das Morphin in der Opiumtinctur (Tinct. Opii simplex?) nach starker Verdünnung zu erkennen, wenn man 4 Tropfen Eisenchloridlösung und darauf 2 Tropfen Kaliumeisencyanidlösung zufügt:

2 Tropfen *Opiumtinctur* mit $^1/_2$ Unze Wasser verdünnt geben sogleich eine dunkelblaue Färbung.

1 Tropfen *Opiumtinctur* mit $^1/_2$ Unze Wasser verdünnt: sogleich bläuliche Färbung, nach 10 Minuten blau und nach 30 Minuten intensiv blau werdend.

1 Tropfen *Opiumtinctur* mit 1 Unze Wasser verdünnt: blaugrüne Färbung, nach 30 Minuten rein blau.

1 Tropfen *Opiumtinctur* mit 2 Unzen Wasser verdünnt: nach 30 Minuten lichtblaue Färbung.

1 Tropfen *Opiumtinctur* mit 3 Unzen Wasser verdünnt: nach 30 Minuten eine blaugrüne Färbung.

Zur Verdünnung der Opiumtinctur muss destillirtes Wasser angewandt werden, weil der Gehalt an Erden in Brunnenwasser sonst Eisenoxyd abscheidet.

Schliesslich erinnere ich hier daran, dass die Bestimmungsmethode des Morphins von Kieffer bei der Prüfung des Opiums auf den Gehalt an Morphin von Mohr und von Schacht Jahresb. für 1866 S. 108) nicht brauchbar befunden worden ist.

In einer Lösung von Kupferoxyd in Ammoniakliquor scheint Nadler (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 5) ein sehr werthwolles Reactionsmittel auf *Morphin* ermittelt zu haben, indem es die bekanntlich schön veilchenblaue Farbe derselben selbst bei starker Verdünnung in eine grüne verändert und diese Veränderuung nicht durch Chinin, Cinchonin, Narkotin, Codein, Narcein, Strychnin, Veratrin, Aconitin, und Atropin erfolgt, so dass man das Morphin dadurch auch neben diesen Basen in einer Flüssigkeit constatiren kann.

Man löst dazu 7 bis 8 Theile frisch und kalt mit Natronlauge gefälltes und völlig ausgewaschenes Kupferoxydhydrat in

etwa 95 Theilen Ammoniakliquor auf, so dass die nun rein und schön veilchenblaue Lösung einen erheblichen Ueberschuss von Ammoniak besitzt und derselbe weder beim Erhitzen zum Kochen noch beim stärkeren Verdünnen Kupferoxyd abzuscheiden vermag, wie dieses sonst der Fall seyn und für die Reaction nachtheilig werden würde. Bei einem übermässig grossen Zusatz von Wasser scheidet sich aber doch noch entsprechend wenig Kupferoxyd aus, namentlich beim Erhitzen, und muss daher die mit diesem Reagens zu versetzende Flüssigkeit auch noch mit Ammoniakliquor alkalisch gemacht werden.

Der Versuch mit diesem Reagens wird in einer Proberöhre von weissem Glas ausgeführt: man bringt in dieselbe die auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit ein, macht sie darin mit Ammoniakliquor stark alkalisch, fügt tropfenweise so viel von der Kupferoxydlösung zu, dass das Gemisch eine deutlich blaue Farbe bekommt, und lässt dasselbe ein bis zwei Mal aufkochen.

Um dann die eingetretene Veränderung der Farbe genau zu beurtheilen, hat man in einer gleichweiten Proberöhre eine gleich grosse Menge eines ammoniakhaltigen Wassers mit der Kupferoxyd-Ammoniaklösung möglichst gleich stark blau gefärbt, um jene mit dieser zu vergleichen. Je nach der vorhandenen Menge an Morphin erscheint die erhitzte Flüssigkeit nun nicht mehr rein blau, sondern grünlichblau bis grasgrün, aber noch völlig klar.

Auf diese Weise kann man das Morphin noch deutlich erkennen, selbst wenn sich in 1000 Theilen der Flüssigkeit nur 1 Theil davon aufgelöst befindet. — Eine so verdünnte Lösung von Morphin wird durch Eisenchlorid nur schwach verfärbt, durch salpetersaures Silberoxyd kaum sichtbar getrübt, und durch Jodsäure und Kleister nach 5 Minuten gelb und erst nach einer Stunde deutlich violett, so dass diesen Reactionen auf Morphin die mit Kupferoxyd-Ammoniak nicht nachsteht.

Unter den angeführten Umständen wird die blaue Färbung durch Rohrzucker, Stärke, Santonin, Salicin und Harnstoff nicht verändert, aber durch Traubenzucker und Honig wird sie ohne Trübung in Gelb verwandelt. Normaler Harn verändert die blaue Färbung durch das Kupferoxyd-Ammoniak in hellgelblichgrün, aber nur wegen des Gehalts an Harnsäure, welche als harnsaures Ammoniak diese Eigenschaft im hohen Grade besitzt und dabei eine grüne Kupferverbindung niederschlägt.

Die vorhin schon angeführten Basen können zwar, wenn sie vorhanden sind, Niederschläge durch das Ammoniak hervorbringen, sich je nach ihrer Menge in dem Ueberschuss von Ammoniak auch wieder auflösen, aber die blaue Farbe der Flüssigkeit verändern sie bei dem Aufkochen nicht, während sich dieselbe, wenn man nun Morphin zufügt, sogleich blaugrün bis grasgrün färbt.

Nadler hat auch den grün färbenden Körper zu isoliren gesucht und gefunden, dass er eine Verbindung von Kupferoxyd mit einem Verwandlungsproduct von Morphin ist, welches letztere

stark basische Eigenschaften besitzt und z. B. mit Salzsäure ein blendend weisses krystallisirendes, in Aether und Alkohol unlösliches, in kaltem Wasser schwer und in heissem Wasser leicht lösliches Salz bildet.

Dieser neuen Base hat Nadler noch keinen Namen gegeben. Sie wird einfach erhalten, wenn man eine grössere Menge von schwefelsaurem Morphin in Wasser mit Ammoniak stark alkalisch macht, dann mit allmälig vermehrter Menge von der Kupferoxyd-Ammoniaklösung unter stetem Kochen versetzt, bis die Flüssigkeit nicht allein grasgzün, sondern auch, zur Sicherung dass sich alles Morphin verwandelt hat, wieder blaugrün geworden ist, dieselbe nun bis zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit Wasser auswächst, um schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd daraus zu entfernen. Der Rückstand ist dann ein Gemisch von schwarzem Kupferoxyd und der grünen Verbindung von Kupferoxyd mit der neuen Base; man löst daraus die letztere mit starkem Ammoniakliquor auf, filtrirt das Kupferoxyd ab, und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten, wobei die genannte Verbindung als ein grünes Pulver zurückbleibt, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzin nicht, aber leicht in Ammoniakliquor und in Salzsäure auflöst, und wird aus der gelben Lösung in Salzsäure das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtrirt und das Filtrat verdunstet, so schiesst bei einer gewissen Concentration das salzsaure Salz der genannten neuen Base in körnigen Krystallen an, welche durch ein 2maliges Umkrystallisiren blendend weiss werden. Die Mutterlauge davon ist dann tief braungelb und gibt mit Ammoniak einen geringen dem Eisenoxydhydrat ähnlich aussehenden Niederschlag.

Das neutrale salzsaure Salz der neuen Base gibt nach dem Lösen in Wasser mit Ammoniakliquor einen dicken weissen amorphen Niederschlag, der sich an der Luft nicht verändert und zu einer dem Thonerdehydrat ähnlich aussehenden Masse austrocknet.

Die Lösung dieses Salzes wird ferner durch Eisenchlorid amethystroth gefärbt, welche Farbe bald nachdunkelt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Base beim Erwärmen mit intensiv grüner Farbe auf, und verändert sich diese Farbe nicht, wenn man die Lösung bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt. Die Kupferoxyd-Ammoniaklösung nimmt die Base mit prachtvoll grüner Farbe auf.

Kalilauge schlägt die Base aus ihren Lösungen nieder und löst sie im Uebermaass wieder auf, wird aber diese Lösung bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich die Base in der Zusammensetzung unverändert, nun aber in silberglänzenden Schuppen wieder aus. Die Base kann also 2 Formen annehmen, die *amorphe* und die nur mit Kalilauge krystallisirbare.

Jodsäure und Kleister bewirken mit der Base eine blaue Färbung; salpetersaures Silberoxyd wird durch die Base in der Wärme energisch reducirt. Platinchlorid fällt aus den Salzen ein hellgelbes Doppelsalz. In der Lösung des salzsauren Salzes be-

wirkt verdünnte Schwefelsäure einen weissen amorphen und in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der das schwefelsaure Salz der Base ist.

Es erzeugt sich mithin aus dem Morphin offenbar eine andere, von demselben sehr wesentlich verschiedene und weit stabilere Base, deren Zusammensetzung und weitere Verhältnisse zu ermitteln noch übrig geblieben sind. — Vergl. den gleich nachher folgenden Art. „Apomorphinum".

Morphinum hydrochloricum. Bei der von der Phacmacopoea germanica als Kriterium der Güte und Reinheit des *salzsauren Morphins* geforderten Löslichkeit desselben in 20 Theilen Wasser machen Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Rerichts) darauf aufmerksam, dass diese Löslichkeit mit der Krystallisation eng zusammenhänge, dass demnach die beim langsamen Anschiessen sich bildenden harten Krystalle jener Anforderung nicht entsprechen, wohl aber wenn man sie für die Prüfung fein zerreibe.

Solutio Morphini hydrochlorici für subcutane Injectionen. Hierzu löst man nach der „Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 526" allemal 1 Gran salzsaures Morphin in 1 Drachma reinem Wasser durch Schütteln auf, was leicht erfolgt, wenn man die zusammengeballten Krystalle zunächst durch Befeuchten mit einigen Tropfen Wasser von einander trennt und dann erst das Wasser zufügt. Ob alle Aerzte mit dieser Stärke der Lösung einverstanden sind, muss Ref. dahin gestellt seyn lassen.

Oxymorphinum. Das nach S. 331 dieses Berichts von Nadler durch Kupferoxyd-Ammoniak aus Morphin hervorgebrachte Oxydationsproduct ist bereits von Meister (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 255) chemisch weiter verfolgt worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass es mit dem von Schützenberger (Jahresb. für 1868 S. 105) aus Morphin durch salpetrigsaures Silberoxyd erhaltenen *Oxymorphin* $= C^{34}H^{38}NO^{8} + 2HO$ sowohl in der Zusammensetzung als auch in den Eigenschaften identisch ist. Das nach Schützenberger selbst dargestellte Oxymorphin fand er mit dem Nadler'schen Product auch noch in folgenden Reactionen übereinstimmend.

Die Lösung des salzsauren Salzes beider Körper färbt sich durch Eisenchlorid *amethystroth* und durch Kupferoxyd-Ammoniak schön grün; Kalilauge und Ammoniakliquor scheiden daraus die freie Basis ab, lösen dieselbe im Ueberschuss wieder auf, und die Lösung scheidet keim Kochen silberglänzende Schuppen aus, welche sich beim Erkalten wieder auflösen; Platinchlorid schlägt daraus ein gelbes Platindoppelsalz von gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung $= C^{34}H^{38}NO^{8} + 2PtCl^{2}$ nieder.

Hieran schliesst Nadler noch eine einfachere Bereitungsweise des Oxymorphins an, welche darin besteht, dass man die mit Ammoniakliquor stark versetzte und gehörig mit der Kupfer-

oxydlösung gekochte grüne Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und ruhig stellt. Es scheidet sich dann schwefelsaures Oxymorphin als ein weisses in Wasser unlösliches Pulver ab, woraus man dann das reine Oxymorphin durch Alkali isoliren kann.

Die hierauf von Nadler gegründete Reaction auf Morphin wird gleich nachher beim Apomorphin folgen.

Apomorphinum. Nachdem es sich herausgestellt hat (Jahresb. für 1871 S. 288), dass *Apomorphin* und Arppe's Sulfomorphid identische Körper sind, versuchte Nadler (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 267), das Apomorphin angeblich nach Arppe's Vorschrift in der Weise darzustellen, dass er Morphin mit einer Mischung von 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser unter Ersatz des verdunstenden Wassers kochen liess, vermochte aber nach einem viertelstündigem Sieden noch kein Apomorphin hervorzubringen (aber so hat Arppe-Jahresb. für 1845 S. 156 — auch nicht operirt, sondern er liess eine Lösung von schwefelsaurem Morphin in verdünnter Schwefelsäure verdunsten, bis der Rückstand eine Temperatur von + 150 bis 160° annahm etc.), dagegen aber, als er das Morphin mit einer Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser kochte, bis die Masse eine Temperatur von + 150° angenommen hatte; erst bei dieser Temperatur färbte sich die Masse bräunlich, und nach dem Erkalten schied Wasser daraus Arppe's Sulfomorphid d. i. schwefelsaures Apomorphin als ein weisses Salzpulver ab, genau also, wie Arppe solches angegeben hat.

Um dieses schwefelsaure Apomorphin in salzsaures Salz zu verwandeln, wurde es in Wasser suspendirt, durch Natronbicarbonat zersetzt, die Mischung mit Aether ausgeschüttelt und damit dann weiter verfahren, wie Matthiesen & Wright (Jahresb. für 1869 S. 297) angeben.

Die aus dem salzsauren Apomorphin isolirte Base ist frisch farblos, färbt sich aber an der Luft rasch grün und dann löst Chloroform sie mit schön blauer Farbe auf.

Fällt man das direct erhaltene schwefelsaure Apomorphin durch Ammoniakliquor, so färbt sich die Base rasch röthlichbraun und Chloroform löst sie dann mit schön rosarother Farbe, und auf dieses Verhalten gründet Nadler nun eine anscheinend eben so empfindliche wie kennzeichnende Reaction auf Morphin und auf Codein (welches letztere — Jahresb. für 1872 S. 361 — unter denselben Umständen ja ebenfalls in Apomorphin übergeht), ohne aber dieselben wiederum von einander unterscheiden zu können.

Für die Prüfung kocht man z. B. eine Spur von Morphin mit einigen Tropfen der Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser in einer Proberöhre so, wie oben angeführt, übersättigt die erkaltete Masse mit Ammoniakliquor und schüttelt mit Chloroform, welches sich dann selbst bei Gegenwart von 1 Milligramm intensiv rosaroth färbt, bei Gegenwart von 1/4 Milligramm aber

erst nach einigem Stehen diese Färbung noch deutlich erkennbar annimmt.

Narceinum. Die Löslichkeit des *Narceins* und der Verbindungen desselben mit 1, 2, 3 und 4 Atomen Salzsäure ist von Petit (Chemisches Centralblatt 3 F. IV, 324) genau bestimmt: 1 Theil des reinen Narceins bedarf zur Lösung 769, mit 1HCl dagegen nur 277, mit 2HCl 150, mit 3HCl und mit 4HCl nur 50 Theile Wasser.

Napellinum. (Napellin, Nepalin, Pseudaconitin, englisches Aconitin). Mit dieser Base hat Ewers (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 705) eine Reihe pharmacologischer Versuche angestellt, deren Resultate Ref. mit dem Bemerken der Toxicologie überweist, dass sie sich in ihren Wirkungen wiederum von dem deutschen Aconitin aus Aconitum Napellus sehr wesentlich verschieden erwiesen hat. Sie war aus den Knollen von *Aconitum ferox* in derselben Art dargestellt, wie Duquesnel (Jahresb. für 1871 S. 294 und für 1872 S. 365) sein „Krystallisirtes Aconitin" aus den Knollen von Aconitum Napellus bereitet, und besass sie nach Dragendorff (Ph. Zeitschr. für Russland XII, 707) folgende Eigenschaften:

Sie war hellgelb gefärbt, in reinem Wasser schwer, aber in einem Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure enthaltenden Wasser leicht und völlig klar auflöslich, aber die dabei entstandenen Salze blieben beim freiwilligen Verdunsten als amorphe Massen zurück, welche sich in Wasser wieder leicht und klar auflösten. Von Alkohol wurde sie leicht und vollständig, von Aether aber etwas schwerer gelöst. In Benzin löste sie sich schwer, aber vollständig, und beim Erkalten einer warm gesättigten Lösung darin schied sich die Base vorübergehend krystallinisch aus. Auch beim Verdunsten ihrer Lösung in Aether liessen sich Krystalle erkennen, welche nachher wieder verschwanden. Diese Base scheint eine gewisse Menge von Wasser zu bedürfen, um Krystallform annehmen zu können. Geht beim längeren Stehen an der Luft das Wasser verloren, so werden die Krystalle zerstört und dabei in eine amorphe Masse verwandelt. Am besten wird die Base krystallinisch erhalten, wenn man ihre Lösung in starkem Alkohol mit Wasser bis zu einer bleibenden Trübung versetzt und nun ruhig stellt, indem sie dann oft schon nach einigen Stunden in völlig farblosen Krystalldrusen (Sphärokrystallen) auftritt (vergl. S. 131 dieses Berichts).

Hyoscyaminum. Ueber die von Merck ausgesprochene und im vorigen Jahresberichte S. 364 mitgetheilte Vermuthung, dass das *Hyoscyamin* vielleicht eine flüssige, dem Coniin etc. anzureihende Base seyn könnte, äussert sich Ludwig (Archiv der Pharmacie CCII, 67) dahin, dass Merck nur einmal seine mit Kemper gemeinschaftlich ausgeführte Arbeit (Jahrb. für 1866

S. 268) nachlesen möge, um zu erfahren, dass ihnen ausser Thorey auch schon die Darstellung des Hyoscyamins in weissen Krystallnadeln geglückt sey, dass ferner Kemper nachher in Nordhausen eine Untertasse voll Hyoscyamin in weissen zarten Nadeln nach ihrer Methode mit Benzol dargestellt habe, und dass, wenn Höhn (Jahresb. für 1871 S. 290) das Hyoscyamin nur amorph bekommen habe, die Ursache darin liege, dass er mit einer grösseren Menge von den Bilsensaamen arbeitete, wobei das krystallisirbare Hyoscyamin wahrscheinlich in eine amorphe Modification übergegangen sey.

Solaninum. Bekanntlich tritt das *Solanin* bei seiner gewöhnlichen Bereitung aus Kartoffelkeimen, nachdem man es durch Ammoniak gefällt hat und seine Lösung in Alkohol zum Krystallisiren verdunstet, sehr häufig mehr oder weniger gallertartig auf (Jahresb. für 1857 S. 37 und für 1859 S. 128), wodurch selbst das Sammeln des krystallisirten Theils sehr erschwert wird. Bach (Journ. für pract. Chemie N. F. VII, 248) hat nun gefunden, dass man auch den gallertartigen Theil in feine seideglänzende Nadeln verwandeln kann, wenn man ihn in wenig Säure wieder auflöst, durch Ammoniak fällt, in Alkohol löst und diese Lösung *freiwillig* verdunsten lässt. Zeigt sich dabei wieder ein Theil gallertartig, so wird derselbe nach der Abtrennung des krystallisirten Theils, in gleicher Weise aufs Neue behandelt, und dies so oft wiederholt, bis alles am Ende krystallisirt auftritt.

Die von Helwig angegebene Reaction von Schwefelsäure auf Solanin fand Bach sehr empfehlenswerth; denn bringt man in ein noch warmes Gemisch von Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. und Alkohol auch nur eine Spur von Solanin, so erfolgt sofort eine schön rothe bis kirschrothe Färbung, welche einige Stunden lang andauert, und welche selbst durch viel vorhandenes Morphin nicht beeinträchtigt wird.

In Betreff des Sitzes weisen Bach's Versuche aus, dass das Solanin bei gekeimten Kartoffeln, sowohl roh als gekocht, nur in der Schale und da vorkommt, wo die Keime sitzen bis zur Wurzel derselben innerhalb der Knollen. In dem von gekochten Kartoffeln abgegossenen, gewöhnlich Kochsalz-haltigen Wasser waren nur Spuren von Solanin zu erkennen, gleichwie auch in den Kartoffeln selbst, jedoch mit Ausnahme der Stellen, wo die Keime in den Knollen sitzen, indem diese mehr als Spuren von Solanin auswiesen. Alles dieses zeigte sich gleichwohl, auch wenn die Kartoffeln 6 Stunden lang in Wasser gekocht worden waren (über den Gehalt der *reifen* und *unreifen* Kartoffeln s. d. Jahresb. für 1864 S. 55).

Bach will noch weitere Versuche anstellen, um zu erfahren, ob das Solanin auch in der Kartoffelpflanze vorkommt, ob sich dasselbe erst während des Keimens erzeugt oder schon vorher in den Knollen enthalten ist.

Chinabasen. In derselben Art, wie Matthiessen & Wright (Jahresb. für 1870 S. 349) das Codein $= C^{36}H^{42}NO^{6}$ mit Salzsäure bei höherer Temperatur behandelten und dasselbe dabei in Wasser und in Chlorocodid $= C^{36}H^{40}ClNO^{4}$ verwandelt bekamen, hat Zorn (Journ. für pract. Chemie N. E. VIII, 279) einige Chinabasen mit Salzsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt und dabei auch ganz analoge Resultate erhalten.

Das *Chinin* $= C^{40}H^{48}N^{2}O^{4}$ lieferte ihm demnach ein *Chlorchinid* $= C^{40}H^{46}ClN^{2}O^{2}$ und das mit dem Chinin isomerische *Chinidin* ein entsprechend isomerisches *Chlorchinidid* $= C^{40}H^{46}ClN^{2}O^{2}$.

Das *Cinchonin* $= C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}$ ergab dagegen ein *Chlorcinchonid* $= C^{40}H^{46}ClN^{2}$ und das mit dem Cinchonin isomerische Cinchonidin ein entsprechend isomerisches Chlorcinchonidid $= C^{40}H^{46}ClN$.

Bei der Reaction waren also bei allen 4 Basen 2HO aus — und dafür 1HCl eingetreten, die letztere aber nicht in ihrer Eigenschaft als Säure zu einem Salz, sondern zu chlorhaltigen Substitutions-Producten, welche basische Eigenschaften auswiesen, und welche das Chlor so fest incorporirt enthielten, dass es sich durch nascirenden Wasserstoff nur unvollkommen und mit noch nicht genau festgestellten Producten auswechseln liess.

Dagegen gelang es Zorn, durch Behandeln des Cinchonins mit nascirendem Wasserstoff (durch Einwirkung von Natrium-Amalgam auf eine Lösung von essigsaurem Cinchonin) dieser Chinabase nicht allein 2 sondern selbst 4 Aequivalente Wasserstoff zu assimiliren und dadurch zwei *Hydrocinchonine* von der Formel

$$C^{40}H^{52}N^{2}O^{2} \text{ und } C^{40}H^{56}N^{2}O^{2}$$

herzustellen, welche ebenfalls basische Eigenschaften besitzen, und worin die additionellen Wasserstoff-Aequivalente sowohl durch Chlor als auch durch NO^{4}, Aethyl, Methyl etc. ausgewechselt werden können.

Das Specielle über diese sehr interessanten Reactionen gehört jedoch noch völlig in das Gebiet der Chemie, so dass wegen der Einzelheiten hier auf die Abhandlung verwiesen werden muss.

Chininum. Anscheinend hat Oudemans jun. (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 1165) zufällig ein neues Hydrat von *Chinin* entdeckt, zusammengesetzt nämlich nach der Formel $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 18HO$ und 33,3 Proc. Wasser enthaltend. Es betraf dasselbe 2 Präparate, welche durch Eintröpfeln einer Lösung von reinem schwefelsauren Chinin in überschüssiges verdünntes Ammoniak erhalten worden waren. Beide Präparate zeigten sich unter einem Mikroscope völlig amorph, rotirten nur um 110° (während das Hydrat $= C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 6HO$ den polarisirten Lichtstrahl um 140° nach Links ablenkt), waren aber sonst nur noch von diesem 6 Atome Wasser enthaltenden Hydrat dadurch verschieden, dass sie rasch Wasser abgaben und dieses natürlich bei der Bestimmung zu 33,3 Proc. auswiesen.

Oudemans vermag die Ursache der Bildung dieses Hydrats nicht aufzuklären, indem er viele Male unter gleichen Umständen immer nur das Hydrat mit 6 Atomen Wasser erhalten habe. Er betrachtet es als neu, indem er annimmt, dass bis jetzt nur 2 Hydrate:

$$C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 4HO$$
$$C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 6HO$$

bekannt seyen, indem das von v. Heyningen aufgestellte Hydrat = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 2HO$ offenbar dem Chinidin angehöre, was ja aber v. Heyningen (Jahrb. für 1849 S. 145) auch selbst erklärt hat. Nun aber hat Hanamann (Jahrb. für 1863 S. 143) dem schon lange bekannten $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 6HO$ noch zwei neue Hydrate:

$$C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 10HO$$
$$C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 16HO$$

angereiht, und da wäre es möglich, dass er das neue Hydrat von Oudemans in Händen hatte, welches nach Hesse so leicht Wasser verliert, um wohl annehmen zu können, dass daraus bei Hanamann's Analyse bereits 2 Atome Wasser weggegangen waren, und habe ich daher in dieser Vermuthung im Eingange dieses Referats das Wort „anscheinend" gebraucht.

Beim Einkauf von reinem Chinin wird man also auf das so wasserreiche Hydrat zu achten haben, damit man nicht Wasser als Chinin bezahlt.

Bekanntlich ist das *Chinin* aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether etc.) entweder gar nicht oder nur schwierig und theilweise zu krystallisiren. Boeke (Berichte der deutsch. chemischen Gesells. zu Berlin VI, 488) hat nun gefunden, dass Chloroform ein geeignetes Lösungsmittel für das Chinin ist, um dasselbe in schönen Krystallnadeln zu bekommen.

Boeke hat ferner gefunden, dass das Chinin, wenn man es mit pulverisirtem Zinknatrium und überschüssigem Zinkstaub vermischt und zum schwachen Rothglühen erhitzt, ein sehr angenehm nach Kümmelöl riechendes, stickstofffreies und flüssiges Destillat gibt, und dass der Rückstand einen Gehalt an Cyannatrium besitzt. *Cinchonin* soll sich ähnlich verhalten. Er theilt diese unvollendete Arbeit schon mit, weil auch Hlasiwetz & Weidel (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXVII, 88) eine begonnene Untersuchung ankündigen, bei der es ihnen bereits geglückt ist, aus *Cinchonin*, *Berberin* und *Veratrin* stickstofffreie, aber sauerstoffhaltige und wohl characterisirte Körper zu erzielen, deren Isolirung sie auf alle Basen ausdehnen wollen, weil sie die Hoffnung hegen, von dieser Seite aus einmal Aufschluss über die chemische Constitution der organischen Basen zu erlangen. Anscheinend behandeln sie die Basen nicht so wie Boeke, indem sie die Basen angeblich einer in besonderer Weise geleiteten Oxydation unterwerfen, ohne darüber Specielles mitzutheilen. Hierdurch und durch kurze Bemerkungen über die Producte vom

Cinchonin wollen sie sich nur die Priorität dieser Art von Forschung sichern.

Auf Veranlassung der im vorigen Jahresberichte S. 368 referirten Angaben von Flückiger und Kerner hat Van der Burg (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland für 1873 p. 44) seine Erfahrungen über die Anstellungsweise und die davon abhängige Empfindlichkeit der sogenannten *Thalleiochin-Reaction* mitgetheilt.

Die Schönheit und Empfindlichkeit der Reaction ist vor Allem von der zugesetzten Menge des Chlorwassers abhängig, weil die grüne Färbung durch überschüssiges Chlorwasser wieder verschwindet. Versetzt man z. B. 4 Cub. Centm. der Chinin enthaltenden Flüssigkeit mit 1,3 Cub. Centm. eines *starken* Chlorwassers, so ist diese Menge zu gross, während 5 Tropfen davon schon einen völlig befriedigenden Erfolg haben. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man eine durch das Thalleiochin gefärbte Flüssigkeit zu gleichen Volumen in zwei Proberöhren bringt und die eine Hälfte mit Wasser und die andere Hälfte mit Chlorwasser gleichmässig verdünnt, indem dann die erstere ihre grüne Farbe behält, die letztere dagegen verliert.

Dagegen ist ein Ueberschuss von Ammoniakliquor nicht nachtheilig, sondern vielmehr förderlich, indem eine durch Thalleiochin grün gefärbte Flüssigkeit durch Ammoniakliquor nicht entfärbt wird, sondern sich selbst etwas intensiver färbt.

Indem Van der Burg das relative Verhältniss der Reagentien vielfach abänderte, fand er es am zweckmässigsten, 4 Cub. Centm. der chininhaltigen Flüssigkeit mit 0,7 Cub. Centm. eines wohl stark riechenden, aber nur schwach gelb gefärbten Chlorwassers und darauf mit 10 Tropfen eines Ammoniakliquors von 0,925 spec. Gewicht zu versetzen. Lässt man dabei den Ammoniakliquor an den Seitenwänden der Proberöhre zu der mit dem Chlorwasser versetzten Chininlösung fliessen, ohne diese damit durchzuschütteln, und hält man hinter die Proberöhre ein Stück weisses Papier, so ist man immer im Stande, durch die grüne Färbung noch $^1/_{25000}$ Chinin sicher zu erkennen.

In der S. 91 dieses Berichts citirten umfangreichen Abhandlung hat ferner Hesse in Betreff des *Chinins* zunächst factisch nachgewiesen, dass das von Kerner (Jahresb. für 1862 S. 162 und für 1872 S. 374) als eine isomerische Modification vom Chinin aufgestellte *γChinidin* nichts anderes als krystallisirtes Chininhydrat = $C^{40}H^{48}N^2O^4 + 6HO$ gewesen ist, welches einfach erhalten wird, wenn man eine warme Lösung von reinem Chinin in Alkohol mit + 32° warmem Wasser bis zur milchigen Trübung vermischt und nun ruhig stellt: wenn sich dann die Flüssigkeit geklärt hat, so findet man das Chinin theils in Gestalt eines krystallinischen harzigen Kuchens auf dem Boden des Gefässes, und theils darüber liegend in Form von weissen, haardünnen und bis zu 7 Centimeter langen Prismen, welche nur schwach glänzen (ein Perlmutterglanz kommt nur den Krystallen

von Cinchonidin zu), und welche in trockner Luft leicht matt werden.

Hesse hat ferner gezeigt, dass die Behauptung von Broughton und Anderen, bis zum Jahre 1854 sey noch kein absolut reines schwefelsaures Chinin bekannt gewesen, eben so wenig wie die von De Vry (Jahresb. für 1871 S. 91) und Alluard, ein absolut reines Chinin könne nur durch Einführung in Herapathit und Wieder-Ausscheidung aus demselben erzielt werden, keineswegs als berechtigt angesehen werden dürfe.

Dann hat Hesse das Vermögen des Chinins, den polarisirten Lichtstrahl nach *Links* abzulenken, vielseitig erforscht und dabei nicht allein die Angaben darüber von Bouchardat und De Vry (Jahresb. für 1871 S. 92 und für 1872 S. 123), zufolge welcher dasselbe sehr ungleich stark ist, je nachdem man es bei einer Lösung in Alkohol oder bei einer Lösung des schwefelsauren Chinins in Wasser, so wie auch bei ungleichen Temperaturen prüft, in so weit bestätigt, dass die von diesen Chemikern gefundenen Grade nur noch berichtigt werden müssen, sondern zugleich noch weiter nachgewiesen, dass die Ablenkung auch durch andere Säuren (z. B. Salzsäure) und selbst durch die relative Menge sowohl derselben als auch der Schwefelsäure gegen das Chinin erhebliche Abänderungen erfährt. Er fand nämlich die Ablenkung nach Links

a) in alkoholischer Lösung bei	+ 15°	= 165°,79
	+ 25°	= 162°,46
b) in Wasser-Lösung d. neutr. schwefels. Salzes		= 220°,43
c) „ „ „ „ „	$+ 1SO^3$	= 264°,66
d) „ „ „ „ „	$+ 2SO^3$	= 277°,23
e) „ „ „ „ „	$+ 3SO^3$	= 280°,62
f) „ „ „ „ „	$+ 7SO^3$	= 264°,30
g) in Alkohol-Lösung d. „ „ „	$+ SO^3$	= 287°,62
h) „ „ d. salzsauren Salzes . .		= 166°,41
i) in Wasser-Lösung d. „ „	+ viel HCl	= 247°,39

Die durch ungleiche Umstände bedingten wesentlichen Differenzen ergeben sich aus dieser Uebersicht von selbst, und hatten dieselben Hesse veranlasst, von einer Bestimmung des Chinins mittelst des Polariscops abzurathen (Jahresb. für 1871 S. 91 und für 1872 S. 122).

Dann hat Hesse den Resultaten seiner früheren Studien der Salze des Chinins (Jahresb. für 1861 S. 157 und für 1865 S. 148) neue Ermittelungen über die Verbindungen angeschlossen, welchen das Chinin mit Schwefelsäure fähig ist, und denen zufolge nun davon existiren:

1. *Neutrales schwefelsaures Chinin* = $(C^{40}H^{48}N^2O^4)^2 + 2\dot{H}\ddot{S} + 15HO$, oder das gewöhnliche officinelle

Chininum sulphuricum, welches beim Verwittern und beim Krystallisiren mit Alkohol, wie bereits mitgetheilt worden, 11 Atome Krystallwasser verliert. Hesse hält es jedoch für sehr

wahrscheinlich, dass das Salz beim Anschiessen und dann im noch völlig unverwitterten Zustande einen Gehalt von 16 Atomen Krystallwasser besitze, mit denen es aber wegen seiner grossen Neigung zum Verwittern vielleicht nicht gesammelt werden könne. Das gewöhnlich vorkommende schwefelsaure Chinin hat bekanntlich auch von den 15 Atomen Wasser schon mehr oder weniger verloren und kann allmälig so viel davon abgeben, dass man schliesslich das *völlig luftbeständige* Salz mit 4 Atomen Krystallwasser vor sich hat, welches als ein constantes Präparat der medicinischen Anwendung empfohlen worden ist und von dem man etwa 11 Procent weniger, als von dem gewöhnlichen Salz zu dispensiren haben würde, um gleiche Wirkung zu erzielen. Enthält aber das Salz wirklich 16 Atome Krystallwasser, so dürfte man es wohl geboten finden, ihm die einfachere Formel = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + \dot{H}\ddot{S} + 8HO$ beizulegen.

Albers (Archiv der Pharmacie CCII, 23) hat die Forderung der Hannoverschen Pharmacopoe von 1861, dass das schwefelsaure Chinin beim Austrocknen auf einem Wasserbade nicht mehr als 14 Procent an Gewicht verlieren dürfe, mit Recht als so wesentlich betrachtet, dass er alle seit Einführung dieser Pharmacopoe davon eingekauften Proben auf ihrem Gehalt an Krystallwasser untersuchte, und er hat denselben dabei von 12,32 bis 19,92 Procent gefunden, so dass es nöthig war, die durch zu viel Wasser feuchten Proben nachzutrocknen, um dispensirt werden zu können. An der Luft auf Papier ausgebreitet liegend verloren dieselben daher entsprechend 1,4 bis 9 und darauf beim Austrocknen auf einem Wasserbade sämmtlich noch 10,92 Procent an Gewicht, und daraus folgert Albers, dass ein zulässiges schwefelsaures Chinin, wenn man es auf Papier ausgebreitet der Luft aussetze, innerhalb 5 Tagen nicht mehr als 1,5 Proc. im Gewicht verlieren dürfe, dass man aber der Sicherheit wegen auch durch Austrocknen auf einem Wasserbade den ganzen Wassergehalt darin bestimmen könne (Ref. ist der Ansicht, dass dieses letztere wohl immer geschehen müsse und in weit kürzerer Zeit allein nur ein genaues Resultat gewähren könne, weil das Wasser aus dem Chininsalz an der Luft je nach der Temperatur, Luftwechsel etc. ja nur ungleich rasch wegzugehen vermag). Die weitere Prüfung des Chininsalzes auf bekannte Fehler und Verfälschungen muss natürlich daneben gleichwohl vorgenommen werden.

In einer angeschlossenen Anmerkung hierzu erklärt Leiner die von der Hannoverschen Pharmacopoe angegebene Prüfung auf Wasser für eine sehr rationelle, weil der Verlust von 14 Proc. ein normales schwefelsaures Chinin ausweise, und er sucht dieses damit zu constatiren, dass dasselbe nach der Formel $(C^{40}H^{48}N^{2}O^{4})^{2} + 2\dot{H}\ddot{S} + 14HO$ zusammengesetzt sey, welche einen Gehalt von 14,44 Proc. (= 14 Atomen) an wahrem und ohne Veränderung austreibbarem Krystallwasser voraussetze. Nun aber ist vorhin

daran erinnert worden, dass ein unverändertes schwefelsaures Chinin nach Jobst & Hesse (Jahresb. für 1861 S. 158) nicht 14 sondern 15 Atome = 15,308 Proc., nach Hesse vielleicht im völlig unverwitterten Zustande sogar 16 Atome (= 16,16 Proc.) wahres Krystallwasser enthält, und dass dasselbe an der Luft allmälig bis zu 4, nur bei + 100° austreibbaren Atomen = 6,897 Proc. daraus weggehe. Nehmen wir demnach in einem völlig unverwitterten schwefelsauren Chinin auch nur 15 Atome Krystallwasser an, so würde es durch Austrocknen bei + 100° nicht 14 sondern wenigstens 15 Proc. Krystallwasser abgeben und jede geringere Menge als bereits durch Verwittterung an der Luft daraus weggegangen angesehen werden müssen. Ein *richtiges* Salz verliert aber die ersten Wasseratome an der Luft so leicht, dass es im Handel und in Apotheken wohl selten mit dem vollen Gehalt an Wasser angetroffen werden dürfte. Ein 15 Procent übersteigender Gehalt an Wasser wird daher nur als mechanisch adhärirend zu betrachten seyn, was dann immerhin, wie Leiner meint, davon abhängig seyn kann, dass man das Salz in Fabriken nicht ordentlich trockne, oder dass man die Mutterlauge nicht genügend daraus abpresse, um auf dem Lager durch Nachtrocknen keinen Verlust zu erleiden.

Hager hat ferner in seinem Commentar zur Pharmacopoea germanica S. 464 behauptet, dass das schwefelsaure Chinin des Handels in der Regel grössere Spuren von schwefelsaurem Cinchonin enthalte, deren Entfernung die Fabrikanten vernachlässigten. Dieser Behauptung widerspricht nun Hesse (N. Jahrb. der Pharmacie XC, 129) mit den Resultaten seiner dadurch veranlassten Prüfungen sowohl des schwefelsauren Chinins, welches unter seiner Aufsicht in der Jobst'schen Fabrik in Stuttgart bereitet wird, als auch der Proben aus einigen anderen deutschen Fabriken, indem er sie alle absolut frei von schwefelsaurem Cinchonin befunden habe.

Die Angabe von Hager jedoch, dass er das schwefelsaure Cinchonin mittelst reinem Chloroform erkannt habe, veranlasste Hesse, das Verhalten der schwefelsauren Salze von den wichtigsten Chinabasen gegen Chloroform zu untersuchen, und hat er gefunden, dass sich einige derselben so leicht und andere so schwer darin lösen, dass das Chloroform ein vortreffliches Mittel zur Unterscheidung der genannten Salze darbietet.

Hesse wandte dabei ein Chloroform von 1,492 spec. Gewicht und die schwefelsauren Chinabasen *wasserfrei* an und fand, dass 1 Theil derselben von dem Chloroform zur Lösung bedarf von

		bei +15°	bei +61—62°	
schwefelsaurem	Chinin . .	1000 Th.	96 Th.	Chloroform
„	Chinidin .	19,5 „	9 „	„
„	Cinchonin .	60 „	22,4 „	„
„	Cinchonidin	1000 „	300 „	„

Beim Verdunsten dieser Lösungen in gelinder Wärme bleiben schwefelsaures Chinin und Cinchonidin in Krystallen, dagegen

schwefelsaures Chinidin und Cinchonin in Gestalt einer amorphen durchsichtigen Masse zurück.

Schüttelt man daher 1 Gramm schwefelsaures Chinin mit 15 Cub. Centm. Chloroform, und gibt die abgeklärte Lösung beim Verdunsten einen durchsichtigen amorphen Rückstand, so folgt schon daraus die Gegenwart von schwefelsaurem Cinchonin oder Chinidin oder von beiden zusammen, wogegen der Rückstand krystallinisch wird, wenn diese beiden Salze fehlen.

Bei einem tadellosen schwefelsauren Chinin lassen sich von der Lösung in Chloroform durch ein kleines Faltenfilter leicht 10 C. C. abfiltriren, welche dann durch Verdunsten bei + 30 bis 40° nicht über 35 Milligramme eines krystallinischen Rückstandes geben; enthält dagegen ein schwefelsaures Chinin merkliche Mengen vor schwefelsaurem Cinchonidin oder besteht es ganz aus diesem Salz, so ist es unmöglich, aus der Mischung 10 Cub. Centm. abzufiltriren, weil das mit dem Chloroform übergossene schwefelsaure Cinchonidin alsbald aufquillt, indem sich nämlich die Krystalle desselben in andere äusserst zarte Krystalle umwandeln, welche die Chloroformlösung so aufsaugen, dass sie dieselbe nicht ohne besonderen Druck abgeben.

Ist der Abdampfrückstand krystallinisch und beträgt er für 10 C. C. Lösung, die bequem gewonnen werden konnten, nicht über 35 Milligrammen, so kann man die Abwesenheit von schwefelsaurem Chinidin und Cinchonin auch in der Art constatiren, dass man denselben mit circa 5 C. C. Wasser erhitzt, 0,5 Grammen weinsaures Kali-Natron dazu fügt, den sich bildenden Niederschlag von weinsaurem Chinin resp. Cinchonidin nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat mit einem gleichen Volum Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gewicht vermischt; ist nun kein Chinidin- oder Cinchoninsalz vorhanden, so resultirt eine klare Flüssigkeit, anderenfalls aber ein bleibender Niederschlag.

Das schwefelsaure *Cinchonidin* setzt sich beim Uebergiessen mit reinem Chloroform rasch in zarte Prismen um, wird dadurch voluminös, es lösen sich nur Spuren davon auf und bleibt dasselbe somit der Hauptsache nach ungelöst. In diesem ungelösten Rückstande lässt sich dann das schwefelsaure Cinchonidin nach Entfernung der Chloroformlösung durch Ausbreiten des Rückstandes zwischen Fliesspapier mittelst der Kerner'schen Probe leicht nachweisen, da 5 C. C. der wässrigen Lösung mit 7 C. C. Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gewicht eine mehr oder weniger trübe Flüssigkeit eventuell einen krystallinisch werdenden flockigen Niederschlag geben würden.

In dem reinen Chloroform haben wir daher auch ein vorzügliches Mittel, um in einem gegebenen Fall schnell entscheiden zu können, ob das chininhaltige schwefelsaure Cinchonidin (welches gewöhnlich „Chinidinsulfat" genannt wird) schwefelsaures Chinidin oder schwefelsaures Cinchonin enthält oder vielleicht ganz aus schwefelsaurem Chinidin besteht. Der letztere Fall würde dann vorliegen, wenn sich z. B. 0,5 Grammen davon in 7 C. C.

reinem Chloroform ganz auflösen. — Das von Hager für schwefelsaures Chinidin ausgegebene „Chinidinsalz" enthielt daher wohl kein schwefelsaures Chinidin, weil es sich nur spurweise in reinem Chloroform auflöste.

Hesse vermisst das schwefelsaure Cinchonidin ungern in der Pharmacopoe, weil es nach Cullen und Anderen ein ausgezeichnetes Fiebermittel ist, welches zwar in dieser Eigenschaft von dem schwefelsauren Chinin übertroffen wird, aber wegen seines geringen Preises überall da, wo grosse Ausgaben vermieden werden sollen, mehr Beachtung verdient, als jetzt geschieht.

Das Chloroform enthält in der Regel geringe Mengen von Alkokol, durch die es haltbarer wird (Nach dem Jahresbericht für 1868 S. 363 würde das von Hesse angewandte von 1,492 sp. Gew. etwa $^1/_2$ Proc. enthalten haben), und da schon eine unbedeutende Differenz in den Gehalt an Alkohol sich an den auflösenden Mengen von schwefelsaurem Chinin und Cinchonidin bemerklich macht, so lässt Hesse für 10 C. C. der Lösung einen Rückstand von 35 Milligrammen zu, welcher also mehr beträgt, als der Löslichkeit entspricht, und hat er diese Zahl nicht willkürlich angenommen, sondern bei einem den Anforderungen der Pharmacopoe entsprechenden schwefelsauren Chinin durch Versuche ermittelt. — Ein Chloroform, welches mehr Alkohol als in der Regel enthält, löst entsprechend mehr schwefelsaures Chinin und Cinchonidin; wendet man z. B. ein Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol an, so bedarf 1 Theil schwefelsaures Chinin = $(C^{40}H^{48}N^2O^4 + 2HO + 2SO^3)^2 + 15HO$ bei $+ 18^\circ$ nur 6 Theile davon zur Lösung, und dasselbe Gemisch löst auch schwefelsaures Cinchonidin ausserordentlich leicht auf.

Ein Gemisch von 2 Volumen Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol wendet nun Hesse an, um schwefelsaures Chinin auch auf andere Verfälschungen, als *schwefelsaures Natron, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaure Kalkerde, Ammoniaksalze, Mannit, Rohrzucker, Milchzucker* und *Traubenzucker* etc., welche sich in jenem Gemisch nicht lösen, zu prüfen. Selbst lässt sich auch *Salicin* (nicht auch Phloridzin?) abscheiden, wenn die Menge darin mehr als 1 Procent beträgt. Zu dieser Prüfung bringt Hesse 1 Gramm des zu prüfenden schwefelsauren Chinins in eine graduirte Proberröhre und fügt 7 Cub. Centm. der Chloroform-Alkohol-Mischung hinzu (Von dieser Mischung wären eigentlich nur 5 C. C. erforderlich, aber Hesse wendet davon absichtlich 2 C. C. mehr an, um dadurch die unvermeidlichen Verluste an Lösungsmittel unschädlich zu machen). Das Chininsalz wird mit den zugefügten 7 C. C. der Mischung gehörig durchgeschüttelt, verkorkt und 10 Minuten lang ruhig gestellt: war das Salz rein, so hat man nun eine vollständige Lösung, worin höchstens einige Fäserchen von dem Papier, worauf das Salz getrocknet worden war, umherschwimmen und keine Bedeutung haben, während die erwähnten Verfälschungs-Substanzen ungelöst bleiben und sich in der Lösung zu Boden setzen, so dass sie dann zum Theil schon

an der Form erkannt werden können und will man sie quantitativ bestimmen, so bringt man sie auf ein kleines Filter, wäscht sie darauf mit wenig von der Chloroform-Alkohol-Mischung und bestimmt ihr Gewicht.

Durch diese Prüfung wird auch eine Elementar-Analyse des schwefelsauren Chinins umgangen, welche eine ungemein langwierige Operation involvirt, da die Chininkohle so schwer verbrennt, dass dadurch nicht selten schon Missverständnisse herbeigeführt worden sind, und ist Hesse noch jüngst ein Fall vorgekommen, wo ein Herr behauptete, dass ein schwefelsaures Chinin mit Zucker oder einer anderen schwer verbrennlichen organischen Substanz verfälscht seyn müsse, weil es ihm nicht hätte gelingen wollen, den kohligen Rückstand davon zu verbrennen.

Die *neutralen salzsauren Salze* von *Chinin, Chinidin, Cinchonin* und *Cinchonidin* fand Hesse (am angef. O. S. 133) sämmtlich in Chloroform leicht löslich, und da sie bei dem Lösen darin ihr Krystallwasser auszuscheiden schienen, so wandte er sie bei + 100° entwässert an, und dann löste sich z. B. das wasserfreie *salzsaure Chinin* bei + 15° schon in seiner gleichen Gewichtsmenge Chloroform auf.

Bei den salzsauren Salzen von *Cinchonin* und *Cinchonidin* zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dass sie sich zwar augenblicklich in den Chloroform auflösten, dass aber die Lösungen ohne Veränderung ihrer Temperatur nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrten, indem sich eigenthümliche Verbindungen der beiden Salze mit Chloroform erzeugen, wovon bei + 15° die von salzsaurem Cinchonin 22,2 und die von salzsaurem Cinchonidin 13 Theile Chloroform zur Lösung erfordert.

Das salzsaure Cinchonin bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in Chloroform in Gestalt einer amorphen geschmolzenen Masse zurück, die sich ohne Zunahme im Gewicht allmälig in strahlige Krystalle umsetzt, welche das wasserfreie Salz = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2} + HCl$ sind, und da sich, wie oben angeführt, das schwefelsaure Chinin zu Chloroform wesentlich anders verhält, so kann auch eine Verfälschung desselben mit salzsaurem Cinchonin durch Chloroform leicht ermittelt werden.

Nach Maisch (N. Jahrbuch der Pharmacie CCII, 224) hat sich im amerikanischen Handel das schwefelsaure Chinin dadurch mit *Salicin* verfälscht zu erkennen gegeben, dass ein Arzt durch eine grosse Dosis davon keine Wirkung beobachtete und dann von dem Patienten erfuhr, dass sein Harn nach dem Verschlucken der verordneten Arznei den Geruch nach dem Oel aus der Gaultheria procumbens angenommen habe, in Folge dessen man das Chininsalz auf Salicin untersuchte und dasselbe auch darin fand.

2. *Einfach-saures schwefelsaures Chinin* = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 2\dot{H}\dddot{S} + 14\dot{H}O$ oder das officinelle sogenannte

Chininum bisulphuricum ist von Hesse dargestellt, im noch völlig unverwitterten Zustande sorgfältig analysirt und nach der

angegebenen schon von Gerhardt berechneten Formel zusammengesetzt befunden worden, während Kraut (Gmelin's Chemie VII, 1703) demselben 1 Atom Krystallwasser mehr, zusammen also 15 Atome beigelegt hatte. Dieses Salz bedarf 11 Theile Wasser von 13°, aber viel mehr absoluten Alkohol zur Lösung. Die Krystalle verlieren bei + 25 bis 30° etwas Wasser und werden dadurch trübe

3. *Zweifach-saures schwefelsaures Chinin* = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + 4\dot{H}\dddot{S} + 14HO$ wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure auflöst und die Lösung bei niedriger Temperatur über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es schiesst dann in zarten weissen Prismen daraus an, welche sich schon in kaltem Wasser äusserst leicht, in Alkohol dagegen schwieriger und in Aether gar nicht auflösen, und die sich im Lichte bald braunroth färben. Die Lösung dieses Salzes in Wasser fluorescirt besonders ausgezeichnet.

Chininum muriaticum. Von diesem *salzsauren Chinin* beschreibt Hesse das Verhalten gegen Salpetersäure und Schwefelsäure genauer, indem er es sehr geeignet befunden hat, um nicht allein das Salz von dem sehr ähnlich aussehenden salzsauren Morphin zu unterscheiden, sondern auch um die in jüngster Zeit (Jahresb. für 1872 S. 355) häufig vorgekommenen und bedauerliche Unglücksfälle veranlassten, wohl nicht absichtlich gemachten, sondern nur zufälligen Beimischungen von dem Morphinsalz in dem Chininsalz zu constatiren. Die Salpetersäure dazu muss rein und so verdünnt seyn, wie man sie durch Vermischen von 1 Volum Säure (von 1,18 ?) mit 4 Volumen Wasser erhält. Diese Säure löst das Chininsalz mit kaum merklicher gelber Farbe auf, die sich bei + 50 bis 60° während einiger Minuten nicht weiter verändert, während das Morphinsalz damit eine orangerothe Lösung bildet, welche Farbe noch bestimmt eintritt, wenn dasselbe zu 5 Procent dem Chininsalz beigemischt ist, aber bei nur 1 Proc. dunkelgelb und 0,2 Proc. immer noch erkennbar gelb erscheint, so dass die Färbung je nach dem Gehalt an Morphinsalz alle Uebergänge von Gelb bis Orangeroth darbieten kann. Ein sicheres Resultat wird erhalten, wenn man das fragliche Chininsalz in folgender Art prüft:

Man wählt 2 gleichweite Probirröhren von weissem Glas, schüttet in jede derselben 0,05 Grammen von dem fraglichen gut gemischten Chininsalz, übergiesst dasselbe in der einen Röhre mit etwa $^1/_2$ Cub. Centimeter der verdünnten Salpetersäure und in der anderen Röhre mit verdünnter Schwefelsäure und taucht beide Röhren in + 50 bis 60° warmes Wasser, welches zur besseren Auffassung der Farbe in eine Schale von weissem Porcellan oder weissem Glas eingegossen worden ist. Ist nun das Chininsalz rein, so erscheint die entstandene Lösung in beiden Säuren nach 5 Minuten noch ganz farblos; ist aber Morphin vorhanden, so bleibt die in Schwefelsäure ebenfalls ungefärbt, während die

in Salpetersäure dann die erwähnte gelbe bis orangerothe Farbe angenommen hat. Diese Reaction besitzen übrigens auch noch andere Basen, namentlich mehrere von denen aus Opium, aber Hesse erklärt ein salzsaures Chinin, dessen Lösung entweder in Salpetersäure oder in Schwefelsäure oder in beiden Säuren neben einander überhaupt eine Färbung erfahre, überhaupt als unzulässig für den medicinischen Gebrauch.

Chininum valerianicum. Für das *valeriansaure Chinin* hat Hager in seinem Commentar zur Pharmacopoea germanica S. 473 die von Stalmann (Jahresb. für 1868 S. 292) gefundene Zusammensetzungsformel = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + C^{10}H^{18}O^{3} + 2HO$ angenommen und bemerkt, dass das geschmolzene amorphe Salz dieselbe Zusammensetzung habe, und dass ihm ein Salz, welches 24 Atome Krystallwasser enthalte, wie Wittstein angebe, darzustellen nicht gelungen sey. In seiner „Centralhalle XIV, 32" hat Hager ferner geradezu erklärt, dass ein valeriansaures Chinin mit 24 Atomen Krystallwasser gar nicht existire, woraus sich die geringe Ausbeute bei Befolgung der Vorschrift von Wittstein erkläre. Gegen diese Erklärung verwahrt sich nun Wittstein (dessen Vierteljahrsschrift XXII, 288), indem er ihr seine frühere ausführliche Arbeit darüber (Jahresb. für 1845 S. 158) entgegenstellt.

In der letzteren Notiz hat Hager aber auch die für die Praxis wichtige Erfahrung mitgetheilt, dass man das so leicht entstehende *amorphe* valeriansaure Chinin in die krystallisirte Form verwandeln könne, wenn man es in seiner 5fachen Menge eines Gemisches von Alkohol und Wasser zu gleichen Volumen auflöse und die Lösung bei + 25° verdunstend krystallisiren lasse. Man soll dann daraus recht schöne Krystalle erhalten.

Chininum meconicum. In der Meinung, dass bisher ein *mekonsaures Chinin* noch nicht dargestellt sey, hat es Austen (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 1016) zu erzeugen gesucht und auch einfach erhalten, als er eine Lösung von Chinin in Alkohol mit der Lösung von Mekonsäure in Alkohol versetzte, wobei es sich zuerst in Gestalt eines dicken weissen Niederschlags abschied, der sich in heissem Wasser auflöste und daraus beim Erkalten wieder in schönen Krystallen anschoss, bei weiterem Zusetzen erschien es aber sogleich schon in seideglänzenden Schuppen, und zuletzt nur in kleinen Krystallen. Wird das Salz abfiltrirt und zwischen Papier getrocknet, so bekommt es ein eigenthümliches, kleinen Fischschuppen ähnliches Ansehen. Nach der Bestimmung des Gehalts an Chinin darin (54,8 Proc.) entwickelt Austen für das Salz die Zusammensetzungsformel = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{4} + HO + C^{14}H^{2}O^{12}$, welche 56,66 Proc. Chinin voraussetzt.

Die *Löslichkeit verschiedener Salze von Chinin* in *Wasser, säurehaltigem Wasser* und in *Glycerin* ist von Schlagdenhaufen (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. III, 682) sehr genau ermittelt worden, um nach derselben das zweckmässigste Salz darunter und beste Lösungsmittel dafür zu subcutanen Ein-

spritzungen wählen zu können. Von den Lösungsmitteln sind die erforderlichen Mengen in Cubic-Centimetern (Cc) angegeben worden.

Von *Chininum sulphuricum* bedarf 1 Gramm zur Lösung von reinem Wasser

25 Cc.	bei + 100°	85 Cc.	bei + 65°	200 Cc.	bei + 30°
40 „	„ 88°	100 „	„ 58°	255 „	„ 25°
55 „	„ 80°	120 „	„ 50°	265 „	„ 15°

und 300 Cc. bei + 0°

Setzt man dem Wasser für 100 Cc. aber 5, 10 oder 15 Tropfen Schwefelsäure zu, so löst sich 1 Gramm schwefelsaures Chinin

bei	5 Tr.	10 Tr.	15 Tr.
+ 100°	in 24 Cc.	17 Cc.	9 Cc.
+ 80°	in 24 „	17 „	12 „
+ 70°	in 24 „	20 „	12 „
+ 62°	in 40 „	20 „	12 „
+ 55°	in 40 „	20 „	15 „
+ 35°	in 54 „	27 „	15 „
+ 30°	in 54 „	27 „	16 „
+ 18°	in 70 „	30 „	16 „
0°	in 70 „	25 „	17 „

Dieselbe Löslichkeit ergab sich auch, wenn die 100 Cc. Wasser mit anderen Säuren versetzt wurde, aber von *Salzsäure* mit 7, 13 und 18 Tropfen, von *Milchsäure* mit 10, 15 und 20 Tropfen.

Von einer Mischung von Milchsäure, Chloraten und Phosphaten, wie sie dem Magensaft entspricht, bedarf 1 Gramm schwefelsaures Chinin bei + 30 bis 40° zur Lösung 40 Cc., woraus folgt, dass sich die gewöhnlich verordneten Dosen von Chininsalz im Magen völlig auflösen. Für subcutane Einsprützung ist dagegen die Lösung des schwefelsauren Chinins in angesäuertem Wasser unbrauchbar, weil sie zu schwach ist und zu reizend wirkt.

Dagegen ist das schwefelsaure Chinin weit leichter in *Glycerin* auflöslich, denn davon bedarf 1 Gramm

bei + 100	nur 4 Grm.	bei + 45°	nur 20 Grm.
„ + 65	„ 10 „	„ 0°	„ 40 „

Von *Chininum muriaticum* löst sich dagegen 1 Gramm schon in

24 Cc. Wasser	bei 0°	12 Cc. Wasser	bei + 22°
18 „ „	„ + 15°	5 „ „	„ + 40°

und 4 Cc. Wasser bei + 55 bis 100°

Noch leichter löst sich dieses Chininsalz, wenn man dem Wasser auf 100 Cc. noch 1, 2 oder 8 Tropfen Salzsäure zufügt, denn von diesem angesäuerten Wasser bedarf 1 Gramm dieses Salzes zur Lösung

mit 1 Tr.		mit 2 Tr.		mit 8 Tr.	
0,5 Cc.	bei + 52°	0,5 Cc.	bei + 45°	0,5 Cc.	bei + 42°
1,0 „	„ 45°	1 „	„ 40°	1 „	„ 34°
4 „	„ 37°	2 „	„ 35°	3 „	„ 25°
6 „	„ 30°	5 „	„ 25°	10 „	„ 12°
17 „	„ 0°	16 „	„ 0°	14 „	„ 0°

Das salzsaure Chinin ist auch in *Glycerin* weit leichter löslich als das schwefelsaure Chinin, indem es bei 0° nur die 2 bis 3fache Gewichtsmenge von Glycerin zur Lösung bedarf.

Hiernach sind *schwefelsaures* und *salzsaures* Chinin bei 0° etwa 8 Mal leichter in Glycerin, als in Wasser löslich, und dasselbe ist auch beim *buttersauren* Chinin der Fall, wogegen *essigsaures*, *ameisensaures*, *milchsaures* und *schwefelweinsaures* Chinin sich zwar auch in Glycerin leichter lösen, als in Wasser, dabei aber keine so grosse Differenz zeigen.

Chininum hypophosphorosum wird neutral erhalten, wenn man 1 Aeq. schwefelsaures Chinin in siedendem Wasser auflöst, die Flüssigkeit mit der Lösung von 2 Aeq. unterphosphorigsauren Baryt vermischt, den schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat gelinde verdunstet. Von Wasser sind zur Lösung von 1 Grm. dieses Salzes erforderlich

1 Cc.	bei + 87°	4 Cc.	bei + 50°	8 Cc.	bei + 24°
2 „	„ 70°	6 „	„ 37°	12 „	„ 0°

Bei + 12° löst 1 Cc. Wasser 0,1 Grm. dieses Salzes, und sind 1 bis 2 Einsprützungen der neutralen Lösung hinreichend, um Fieberanfälle zu beseitigen. Im Bürgerhospitale zu Strassburg wird diese Lösung mit Erfolg angewandt. Bei derselben darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass verdünnte Schwefelsäure, Chlornatrium, essigsaures Kali und essigsaures Natron darin eine Fällung bewirken.

Chininum formicicum wird durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und ameisensaurem Baryt erzeugt. Dasselbe ist so leicht löslich, dass es bei + 100° nur seine gleiche Gewichtsmenge Wasser bedarf, und dass sich dann von + 100° bis + 37° noch kein Salz abscheidet. Es löst sich ferner zwischen + 25 und 37° in 2, zwischen + 10 und 25° in 3 und zwischen 0° und + 10° in 4 Theilen Wasser. Dagegen bringt Wasser im Ueberschuss eine Fällung hervor, die sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten wieder (als basisches Salz?) ausscheidet.

Chininum aceticum ist in der Wärme eben so, wie salzsaures Chinin, aber in niedrigeren Wärmegraden weniger löslich, denn 1 Gramm bedarf zur Lösung von Wasser

1 Cc.	bei + 100°	25 Cc.	bei + 13°
10 „	„ 30°	35 „	„ 0°

Chininum butyricum erzeugt sich, wenn man 1 Aeq. schwefelsaures Chinin mit 2 Aeq. buttersaurem Baryt und Wasser zersetzt, den schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das klare Filtrat auf einem Sandbade concentrirt, bis es 50 Proc. von dem Salz enthält, einige Oeltropfen absetzt und bei weiterer Concentration

eine durchsichtige syrupartige Masse bildet, welche in 4 bis 5 Tagen sich in glänzende Nadeln verwandelt. Dieses Salz ist nicht sehr leicht in Wasser löslich, denn 1 Gramm erfordert davon

13 Cc. bei + 100°; 70 Cc. bei + 32°; 105 Cc. bei + 15 und 130 Cc. bei 0°.

Beim Verdunsten erzeugen diese Lösungen seideglänzende Büschel von wahrscheinlich wasserfreiem Salz.

Chininum lacticum bildet sich durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und milchsaurem Baryt. Es steht in der Löslichkeit dem ameisensaurem Chinin nahe, seine Lösung wird aber nicht durch Wasser gefällt. 1 Gramm erfordert zur Lösung von Wasser

0,5 Cc. bei	+ 70—100°	2,5 Cc. bei	+ 30°
1 " "	45°	3,0 " "	10°
1,5 " "	38°	3,5 " "	0°

Zu subcutanen Einsprützungen scheint dieses Salz besonders geeignet zu seyn.

Chininum sulfoaethylicum durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und schwefelsaurem Baryt erzeugt, gibt nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts beim Verdunsten bei höchstens + 40° ein krystallisirtes Salz, welches sich bei + 100° noch nicht zersetzt, sehr leicht löslich und daher zu subcutanen Injectionen sehr geeignet ist, denn 1 Gramm davon bedarf zur Lösung von Wasser

0,3 Cc. bei + 100°; 0,5 Cc. bei 50°; 0,9 Cc. bei + 6°.

Die Lösung dieses Salzes wird durch Schwefelsäure, schwefelsaure und essigsaure Alkalien und durch die Chlorate von Alkalimetallen, dagegen nicht durch freie Salzsäure und Essigsäure gefällt.

Chininum sulfomethylicum besitzt ziemlich dieselbe Löslichkeit wie das schwefelweinsaure Chinin, während

Chininum sulfoamylicum bei + 25 bis + 35° etwa 100 Theile Wasser erfordert, sich aber in Alkohol leicht löst.

Die Lösungen der Chininsalze in Glycerin bieten eine Eigenthümlichkeit in einer Art von Uebersättigung dar, die sie bei plötzlicher, aber nicht bei langsamer Abkühlung zeigen. Eine heisse Lösung von 1 Theil salzsaurem Chinin in 1 Theil Glycerin krystallisirt bei plötzlicher Abkühlung bis zu 0° erst in 3 bis 4 Stunden, während bei einer langsamen Abkühlung die Krystallisation schon in einer 1/4 Stunde beginnt. Ein Zusatz von mehr Glycerin gestattet die Bereitung von Lösungen, die längere Zeit klar bleiben. So bleibt z. B. eine Lösung von 1 Theil salzsaurem Chinin in 3 Theilen Glycerin 8 Stunden lang klar und setzt erst nach 16 Stunden wenige nadelförmige Krystalle ab, und mit 4 Theilen Glycerin bleibt die Lösung eine Woche lang klar. Milchsaures Chinin gibt mit seinem gleichen Gewicht Glycerin eine etwa 2 Stunden lang klar bleibende Lösung.

Chininum tannicum ist in Glycerin ziemlich leicht löslich, so dass 1 Cc. davon sowohl warm als kalt 0,33 Grammen davon aufzulösen vermag.

Die Haltbarkeit der Glycerinlösungen beträgt nach besonderen Versuchen an Tagen und Stunden für

Schwefelsaures Chinin	beim Gehalt	von	0,04Grm.	pro	Cc.	1 Tag,
Unterphosphorigs. Chin.	„	„	„ 0,25	„	„	4 „
Salzsaures Chinin	„	„	„ 0,33	„	„	16 St.,
Essigsaures Chinin	„	„	„ 0,25	„	„	10 „
Schwefelweinsaures Chin.	„	„	„ 0,50	„	„	19 „
Milchsaures Chinin	„	„	„ 0,50	„	„	1 Tag,
Gerbsaures Chinin	„	„	„ 0,33	„	„	3 „
Ameisensaures Chinin	„	„	„ 0,50	„	„	8 St.

Es ist also erforderlich, diese Lösungen kurz vor ihrer Anwendung zu bereiten. Bei + 30° aufbewahrt, scheiden sie übrigens in 8 bis 14 Tagen noch kein Salz ab.

Wasser und eiweisshaltige Flüssigkeiten wirken auf die Glycerinlösungen fällend, was jedoch nach Versuchen im Bürgerhospitale zu Strassburg für die subcutanen Einsprützungen keine Bedeutung zu haben scheint.

Cinchonium = $C^{40}H^{48}N^{2}O^{2}$. In der S. 91 dieses Berichts citirten Abhandlung weist Hesse zunächst nach, dass das *Cinchonin* bereits von Duncan beobachtet, dann von Gomez 1811 für den wirksamen Bestandtheil der Chinarinden erklärt, und die nachher von Houtton-Labillardiere daran bemerkte basische Beschaffenheit erst 1820 von Pelletier & Caventou constatirt worden ist.

Hierauf sucht Hesse zu demonstriren, dass nur *ein* Cinchonin existirt. Entgegen standen bekanntlich dieser Annahme bisher 1) die verchiedenen Formeln, welche Pelletier, Dumas und Laurent nach ihren Elementar-Analysen für das Cinchonin aufgestellt hatten; 2) die Aufstellung von Chinabasen mit besonderen Namen, als *Huanokin* (Jahresb. für 1858 S. 57), *Betacinchonin* (das. für 1862 S. 166) und *krystallisirbares Cinchonin* (Jahresb. für 1867 S. 79), welche sich nachher bei genauer Prüfung als wahres Cinchonin ergaben, und 3) die Behauptung von Caventou & Wilm (Jahresb. für 1869 S. 316), dass allem Cinchonin ein basisches Hydrocinchonin = $C^{40}H^{52}N^{2}O^{4}$ so innig anklebe, um erst nach Zerstörung des wahren Cinchonins mit übermangansaurem Kali erkannt werden zu können. Die Ursache der beiden ersteren Widersprüche liegt nach Hesse nicht etwa in fremden Beimischungen, weil das Cinchonin wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol ja so leicht rein zu bekommen war, sondern für den ersteren in der schweren Verbrennbarkeit des Cinchonins bei der Elementar-Analyse, und für den zweiten in der ungenügenden Kenntniss der Salze des Cinchonins, weshalb sie Hesse (Jahresb. für 1865 S. 151) einem genauerem Studium unterzog, und was endlich die in Frage stellende Behauptung von

Caventou & Wilm anbetrifft, so hat Hesse dieselbe durch geeignete Versuche entkräftet; indem daraus nur folgt, dass bei der Behandlung des Cinchonins mit Uebermangansäure allerdings ein basisches Hydrocinchonin auftritt, immer aber nur in sehr geringer Menge, dass dasselbe jedoch nach der Formel $C^{40}H^{52}N^{2}O^{2}$ zusammengesetzt ist und dass es nur als ein vorher nicht vorhanden gewesenes Verwandlungsproduct angesehen werden kann, welches merkwürdiger Weise aus Cinchonin durch Einführung von Wasserstoff entsteht, während der grösste Theil des Cinchonins zu anderen Producten oxydirt wird.

Hesse hat ferner das Vermögens des Cinchonins, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken (Jahresb. für 1871 S. 92) umfassender wie bisher studirt und die Ablenkungskraft desselben gefunden:

a) in alkoholischer Lösung = 226°,48
b) „ „ „ d. neutr. schwefels. Salzes = 244°,12
c) „ „ „ „ „ „ $+\dot{H}S$ = 261°,49
d) „ „ „ „ „ „ $+6\dot{H}\ddot{S}$ = 255°,86
e) „ „ „ d. des salzsauren Salzes = 203°,58
f) „ Wasserlösung d. salzsauren Salzes + vieler HCl = 233°,52

Wegen der durch ungleiche Umstände bedingten grossen Differenz glaubt Hesse auf die Bestimmung des Cinchonins mittelst eines Polariscops keinen grossen Werth legen zu dürfen. — In Betreff der

Salze des Cinchonins endlich hat Hesse gefunden, dass das Cinchonin, wenn man es mit den Salzen des Ammoniaks mit Schwefelsäure, Oxalsäure und Salzsäure kocht, das Ammoniak austreibt und man auf diesem Wege leicht die neutralen Salze des Cinchonins von den genanten Säuren darstellen kann.

Oudemans (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXVI, 69 und 71) hat ebenfalls das specifische Drehungsvermögen des Cinchonins je nach dem Lösungsmitlel sehr verschieden befunden, worauf ich hier jedoch hinweisen zu dürfen glaube, aber er hat dabei auch l. c. S. 78 auf die ungleiche Löslichkeit des Cinchonins in Alkohol und in Chloroform ein Verfahren gegründet, um einen Gehalt von dem ersteren in dem letzteren mittelst Cinchonin quantitativ zu bestimmen, worüber weiter unten beim „Chloroform“ referirt werden wird.

3. Eigenthümliche organische Körper.

Digitalinum. Ueber die Bereitung, Eigenschaften und medicolegale Ermittelung des *krystallisirten Digitalins* hat Homolle (aus „Union médic. 1872; 80; 83; 89 und 100“ im „N. Jahrbuche der Pharmacie XXXIX, 159“) verschiedene Mittheilungen

gemacht worden, über welche ich hier mit Bezug auf die in den beiden Jahresberichten für 1869 S. 319 und für 1872 S. 381 vorgelegten Arbeiten von Nativelle referiren werde.

In dem ersteren Jahresberichte S. 322 ist bereits angegeben worden, dass nicht allein die Französische Pharmacopoe das „Digitalinum activum“ von Nativelle aufgenommen habe, aber weniger zweckmässig bereiten lasse, sondern auch, dass die Oesterreichische Pharmacopoe das active Digitalin aus dem käuflichen hauptsächlich nach Homolle's früheren Vorschrift bereiteten deutschen Digitalin mittelst Chloroform auszuziehen und aus der filtrirten Lösung durch Verdunsten darzustellen verlange. Homolle hat nun gefunden. dass das nach beiden Vorschriften dargestellte Präparat noch kein reines actives krystallisirtes Digitalin ist, sondern noch krystallinische Digitalose (offenbar Nativelle's Digitin oder passives Digitalin), Digitoleinsäure und eine gelbe klebrige Masse beigemengt enthalte, welche leicht daraus entfernt werden können, wenn man dasselbe zunächst mit Benzin, darauf nach dem Trocknen und Pulvern mit Aether wiederholt schüttelnd auswäscht, nun sorgfältig trocknet, in der 5fachen Menge eines 90procentigen Alkohols auflöst, die Lösung filtrirt, mit heissem Wasser versetzt und das sich dadurch als eine weiche Masse ausscheidende Digitalin 2 Mal nach einander mit Spiritus krystallisirt, worauf man das Digitalin rein, weiss und krystallisirt vor sich hat.

Direct und einfacher wird aber dasselbe reine Präparat nach Homolle aus den Digitalisblättern auf die Weise erhalten, dass man 20 Pfund des Pulvers derselben mit kaltem Wasser deplacirend extrahirt, bis der Auszug 50 Liter beträgt, denselben dann in ähnlicher Art, wie im Jahresberichte für 1872 S. 383 angegeben, nach einander mit Bleiessig, kohlensaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak behandelt, die bei dem letzten Filtriren gewonnene dunkel orangegelbe Flüssigkeit mit 500 Grammen Benzin ausschüttelt, die in der Ruhe sich wieder ansammelnde Benzinflüssigkeit wieder entfernt, und die wässrige Flüssigkeit mit 500 Grammen Chloroform tüchtig schüttelnd behandelt. Das Chloroform nimmt dabei eine blassgrüne Farbe an, welche es aber beim Filtriren durch Thierkohle verliert, und dann hinterlässt es beim Verdunsten das Digitalin in Gestalt einer strohgelben, firnissartigen und durchscheinenden Masse, welche, wenn man sie in 90procentigen Alkohol auflöst, die Lösung durch Thierkohle filtrirt und an der Luft verdunsten lässt, rein weisses, krystallisirtes und leicht zu sammelndes Digitalin liefert.

(Nach diesem Verfahren will Homolle auch die wirksamen Principien aus der

Digitalis lutea, Gratiola officinalis, Erythraea Centaurium,
Digitalis ferruginea, Scilla maritima, Penstemon gentianoides

krystallisirt dargestellt haben.)

Von dem nach vorstehendem Verfahren rein dargestellten Digitalin gibt nun Homolle die folgenden Eigenschaften an:

Es bildet kleine, weisse, mikroscopische und zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle, schmeckt äusserst bitter, wirkt reizend auf entblösste Hautstellen und auf Schleimhäute, bewirkt als Pulver leicht Niesen und auf der Bindehaut des Auges leicht Thränen und selbst Trübung der Hornhaut, hat 1,248 spec. Gewicht, ist nicht hygroscopisch, verändert sich nicht an der Luft, besitzt kein Rotationsvermögen, ballt sich bei +120° zusammen, wird dann halb durchsichtig, stroh gelb und zersetzt sich bei +180°, indem es sich braun färbt und in Alkohol unlöslich wird, so wie es auch auf Platinblech beim Erhitzen mit gelber etwas russender Flamme unter Verbreitung eines weihrauchähnlichen Geruchs verbrennt. Es ist ferner völlig neutral und stickstofffrei.

In Wasser ist es fast unlöslich, wird aber bei Gegenwart von Digitalid (?) davon aufgelöst. Von 50procentigem Spiritus wird es nur spurweise aufgenommen, während es sich in 90procentigem Alkohol und in Methyl-Alkohol leicht auflöst. Reiner Aether löst es nur wenig, alkoholhaltiger Aether aber besser auf. Von Chloroform wird es ebenfalls leicht aufgelöst, ist aber daraus nicht krystallisirt zu erhalten. Endlich so löst es sich auch in Glycerin, aber nur wenig in Süssmandelöl und in Elainsäure auf.

Von concentrirter *Schwefelsäure* wird das Digitalin zuerst braun gefärbt und dann in eine schwarze theerartige, oft eine rothe Färbung annehmende Masse verwandelt, woraus Wasser schwarze, bald grün werdende Flocken abscheidet; beim Verdunsten der Flüssigkeit wird die grüne Farbe deutlicher, aber sie geht dann weiter in Purpur und schliesslich in Braun über. Das Product der Veränderung ist weder bitter noch giftig. Verdünnte Schwefelsäure färbt das Digitalin ebenfalls braun. Durch Schwefelsäure in Verbindung mit chromsaurem oder übermangansaurem Kali färbt sich das Digitalin erst dunkelgrün und dann durch Schiefergrau ins Braune übergehend.

Salzsäure, gasförmig oder von Wasser gelöst, färbt das Digitalin grün, welche Färbung besonders ein ungelöster Theil darbietet und welche an der Luft in Braun übergeht. Das durch Salzsäure entstandene grün gefärbte Product löst sich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe auf, die aber auch rasch in Braun übergeht. Die Grünfärbung durch Salzsäure erklärt Homolle besonders characteristisch für das Digitalin.

Phosphorsäure färbt das Digitalin bei längerer Berührung ebenfalls grün.

Salpetersäure bringt mit dem Digitalin unter Entwickelung von rothen Dämpfen eine braune, bald goldgelb werdende Lösung hervor, die beim Verdunsten einen Rückstand liefert, der mit Ammoniakliquor eine rothe Flüssigkeit liefert.

Essigsäure löst das Digitalin unverändert, und beim Verdunsten hinterbleibt es krystallinisch, vielleicht löslicher in Wasser, aber weniger löslich in Chloroform. Lösungen von *Weinsäure*, *Citronensäure*, *Oxalsäure* und *Benzoësäure* verhalten sich der Essigsäure gleich.

Gerbsäure scheidet das Digitalin aus seiner Lösung in Wasser in weissen dichten Flocken ab, die sich noch feucht in Alkohol lösen und keine feste Verbindung zu seyn scheinen.

Kaustisches Kali und Natron lösen das Digitalin unter Verlust seiner Bitterkeit mit brauner Farbe auf, indem sich dabei auch die in Alkohol und Chloroform lösliche, durch Salzsäure gelb und nachher grün werdende Digitalinsäure von Kosmann erzeugt. Die kohlensauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak scheinen dieselbe Veränderung, aber langsamer hervorzubringen.

Chlor färbt Digitalin schieferfarbig; es löst sich dann in Chloroform mit grüner Farbe, und beim Verdunsten hinterlässt diese Lösung einen grünen Körper, der aber bald braun und zersetzt wird.

Durch *Bromdampf* wird das Digitalin weich und orangefarbig; es bildet dann mit Chloroform eine Lösung, die beim Verdunsten eine grüne firnissartige Masse zurücklässt.

Durch *Jodtinctur* und Jodkalium wird eine Lösung des Digitalins in Alkohol nicht getrübt, durch die erstere aber lebhaft rosa gefärbt, welche Farbe beim Erwärmen in Grün übergeht.

Goldchlorid, Platinchlorid salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilber, Eisenchlorid, Kalium-Quecksilberjodid, Kaliumeisencyanür und Phosphormolybdänsäure fällen Digitalin nicht.

Durch Albumin, Fibrin, Muskelgewebe, Lebergewebe und so auch, wiewohl in geringeren Grade, durch Kleber und Casein verlieren Digitalinlösungen ihre Bitterkeit. — Vom Magensaft wird Digitalin unverändert aufgenommen, aber im Chymus verschwindet seine Bitterkeit theilweise.

Das reine Digitalin wird auch von Thierkohle absorbirt. In seinen Verhältnissen unterscheidet es sich von dem nach der französischen und österreichischen Pharmacopoe nur sehr wenig und in toxischer Beziehung gar nicht.

Das reine Digitalin ist nach Homolle kein Glucosid, es liefert daher beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker, und findet dieses Statt, so rührt der Zucker von fremder Beimischung her, wie es z. B. mit dem Digitalin von Merck, Kosmann etc. der Fall ist.

Bei der Elementar-Analyse des reinen Digitalins bekam Homolle 62,08 Proc. C., 8,23 Proc. H. und 29,69 Proc. O., wonach er aber keine Formel berechnet hat. Das nach seiner früheren Vorschrift bereitete Präparat hatte ihm dagegen 62,85 Proc. C., 7,62 Proc. H. und 29,53 Proc. O. ergeben. Da nun aber Lebaigne (Jahresb. für 1869 S. 324) in dem reinen activen Digitalin 51,33 Proc. C., 6,85 Proc. H. und 41,82 Proc. O. gefunden und danach die Formel $C^{50}H^{80}O^{30}$ berechnet hatte, so folgt aus dieser enormen Differenz, dass beiden Analytikern sehr verschiedene Präparate vorlagen, oder dass einer von ihnen einen grossen Fehler beging, und dass wir also die elementare Zusammensetzung des wahren Digitalins noch keineswegs als festgestellt be-

trachten können, zumal auch beider Analysen einen ungewöhnlich grossen Gehalt an Sauerstoff herausgestellt haben.

Durch directes Ausschütteln eines Auszuges der Fingerhutblätter mit Chloroform erhält man das Digitalin allerdings viel schöner, wie unter Anwendung von Gerbsäure, aber man kann daraus nicht alles Digitalin damit ausschütteln.

Homolle ist ferner der Ansicht, dass das krystallisirte Digitalin alles specifisch Wirksame der Digitalis in sich vereinige.

Ueber eine von Merck erhaltene Digitalinprobe gibt Homolle noch Folgendes an: ein 95procentiger Alkohol löste von 20 Grammen nur 7 Grammen auf, die Lösung liess beim Verdunsten einen blassgelben, rissigen Firniss zurück, der sich von dem nach den genannten beiden Pharmacopoeen durch Chloroform gereinigten Digitalin nur durch eine geringere Intensität in den Reactionen unterschied, aber nur halb so bitter schmeckte und mit Chloroform nur 1,8 Grammen reines, aus Alkohol krystallisirendes Digitalin gab. Aus dem Rückstande konnte unter Anwendung von 80procentigem Alkohol und Bleioxyd noch eine weitere Quantität von reinem Digitalin gewonnen werden, worauf noch 4½ Gramm einer wenig bitter schmeckenden Masse übrig waren. Daraus folgert Homolle, dass das in Wasser lösliche Digitalin ein unreiner Körper und deshalb nur löslich sey. Dass es mit verdünnter Schwefelsäure in Folge der fremden Körper Zucker hervorbringt, ist vorhin schon erwähnt worden. — Der dritte Theil von Homolle's Arbeit ist schon im vorigen Jahresberichte S. 602 referirt worden (vergl. S. 48 dieses Berichts den Artikel „Digitalis").

Bei einem dem Apotheker Adrian, welcher von Nativelle die Berechtigung zur fabrikmässigen Bereitung des Digitalins erworben hatte, im September 1873 abgestatteten Besuch hat ferner Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 129) von dem nach Nativelle's Vorschrift bereiteten krystallisirten Digitalins 3 Decigrammen mitgetheilt erhalten und dadurch Veranlassung genommen, einige Verhältnisse und Reactionen desselben zu studiren, um sie mit den Angaben von Nativelle zu vergleichen:

Die erhaltene Probe bestand aus sehr kleinen mikroscopischen *Blättchen* ohne näher bestimmbare Form, während nach Nativelle das Digitalin in kurzen und strahlig gruppirten *Nadeln* krystallisiren soll. Jene Blättchen zeigten dem blossen Auge nichts Krystallinisches, unter dem Polarisations-Mikroscop aber eine doppelte Brechung. Ueber Schwefelsäure verloren sie 6,8 Proc. im Gewicht und nahmen dann an der Luft nur um 2,4 Proc. wieder zu, was Flückiger keinen Gehalt an Krystallwasser anzudeuten scheint.

Chloroform löste das Präparat leicht auf und liess es beim langsamen Verdunsten, bis auf fremdartige Krystalle am Rande, amorph zurück. *Aether* löste dagegen nur sehr wenig davon auf.

Concentrirte *Salzsäure* färbte in der *Kälte* das Digitalin nicht, aber beim gelindesten *Erwärmen* färbte sich diese Säure gelb und

der ungelöste Theil dunkelgrün, was also mit Nativelle's Angaben nicht völlig übereinstimmt, und

Concentrirte *Schwefelsäure* zeigte sich davon noch abweichender, indem sie dasselbe nicht, wie N. angibt, grün und dann durch Bromdampf kirschroth werdend färbt, sondern schwärzlich braun, ohne sich dann durch Bromdampf erheblich zu verändern, aber durch Wasser grün werdend, und diese grüne Färbung hielt sich mehrere Tage lang. Als Flückiger das Digitalin in erwärmte verdünnte Schwefelsäure eintrug, färbte sich dasselbe bei zunehmender Concentration ebenfalls braun bis violett, welche Farbe dann durch Wasser gleichfalls in Grün überging.

Durch *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gewicht wurde es nicht sichtbar verändert, aber durch rauchende Salpetersäure unrein roth-violett gefärbt.

Ein *Gemisch* von Salpetersäure mit Schwefelsäure verhielt sich wie erstere allein, und mit Salzsäure (Königswasser) bewirkte in der Kälte keine Veränderung. Durch concentrirte Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz von Salpeter wurde das Digitalin braun, und von chromsaurem Kali braungelb gefärbt, in beiden Fällen durch Wasser grün werdend.

Phosphorsäure ruft eine der schönsten Reactionen hervor; erwärmt man nämlich die officinelle Säure auf einem Uhrglase bis zur möglichsten Concentration und trägt man dann ohne erhelbliche Abkühlung das Digitalin ein, so färbt sich dasselbe prächtig und rein grün, die Säure aber gelb, und dauern diese Erscheinungen tagelang fort.

Eine siedende concentrirte Lösung von *Chloralhydrat* veränderte das Digitalin nicht sichtbar, wurde es aber nach Nativelle mit *wasserfreiem Chloral* unter Erhitzen bis zum Schmelzen behandelt, so löste es sich darin mit gelblicher und dann grünlicher Farbe, welche allmälig, besonders bei + 60° bis + 70° in Violett und bei noch stärkerer Hitze in Schwarzgrün überging. Diese Flüssigkeiten mischten sich nicht mit Wasser und behielten wochenlang ihre Farbe. Keine dieser Färbungen war „blaugrün" zu nennen, wie sie Nativelle bezeichnet.

Flückiger erklärt diese Reactionen für so eigenthümlich, dass sie für die Constatirung des Digitalins ausreichen dürften, selbst wenn ein völlig rein dargestelltes Präparat, wozu Adrian bereits alle Vorkehrungen getroffen hat, darin auch einige Aenderungen bedingen sollte. Er ist nämlich der Ansicht, dass die kleinen Abweichungen zwischen seinen Befunden und Nativelle's Angaben aus einer ungleichen Reinheit zu erklären seyen (wahrscheinlich hat Adrian das Digitalin nach der im Jahresberichte für 1868 S. 302 mitgetheilten Vorschrift der neuen französischen Pharmacopoe dargestellt).

Santoninum. Die von Berthelot in seinen „Traite elementaire de Chimie organique" vorgenommene Anreihung des *San-*

tonins an die von ihm 1860 errichtete und *Phenole* genannte Klasse von Körpern hat Martin (Compt. rend. LXXV, 1190) zu Versuchen über die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise der Natur des Santonins veranlasst mit Resultaten, welche dieselbe zu bestätigen schienen. Er ging dabei von der Meinung aus, dass das Santonin = $C^{30}H^{36}O^{6}$, wenn es wirklich den Phenolen angehöre, sich durch successive Wegnahme von allemal 2 Atomen Sauerstoff der Reihe nach in ein

Diatomiges Phenol = $C^{30}H^{36}O^{4}$
Monatomiges Phenol = $C^{30}H^{36}O^{2}$ und
Wasserstoff-Carbid = $C^{30}H^{36}$

verwandeln lassen müsse, welches letztere der homologen Reihe des Naphtalins angehören und mit dem Amylnaphtalin identisch oder isomerisch sein würde. Diese Reduction suchte er dann durch Erhitzen von 1 Theil Santonin mit 4 Theilen pulverförmigen Zink in einem Strom von Wasserstoffgas zu erreichen, und gelang es ihm dabei auch, ein dickes gelbbraunes Liquidum hervorzubringen und daraus wenigstens das monatomige Phenol zu isoliren, welches er nun

Santonol nennt. Das rohe Product war völlig neutral, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, löste sich auch völlig in Kalilauge und aus der Lösung schied überschüssiges Kali ein ölförmiges Kalisalz ab, welches auch Wasser aus der Lösung abschied, und welches mit Säuren das Santonol reproducirte. Das rohe Product setzte ferner innerhalb einiger Tage zahlreiche Krystalle ab, welche eine andere Zusammensetzung wie die Mutterlauge auswiesen, indem die Krystalle nahe der Formel $C^{30}H^{36}O^{2}$ entsprachen, und die Mutterlauge viel weniger Kohlenstoff ergab, vielleicht wegen der Gegenwart eines diatomigen Phenols = $C^{30}H^{36}O^{4}$, welches zwischen das Santonol und Santonin fällt. Als das rohe Product rectificirt wurde, was bei der Siedetemperatur des Quecksilbers ohne Schwierigkeit vor sich ging, resultirte ein Destillat, welches sich wieder in einen krystallisirten und in einen flüssigen Antheil trennte, welche beide nun aber bei der Analyse isomerisch befunden wurden.

Das *krystallisirte* Santonol sieht wie das aus Fetten sich absondernde Stearin aus, und besitzt nach scharfem Auspressen einen mittleren Grad von Härte. Es schmilzt bei + 135°, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und in Aether, erzeugt mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfosäure, die mit Baryt ein lösliches Salz bildet. Bei der Analyse wurde es nach der Formel $C^{30}H^{36}O^{2}$ zusammengesetzt gefunden.

Das *flüssige* Santonol zeigte sich bei der Analyse ebenfalls nach der Formel $C^{30}H^{36}O^{2}$ zusammengesetzt, also mit dem krystallisirten isomerisch. Es war, wie das feste, in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Aether sehr löslich, und sehr veränderlich, indem es sich an der Luft braun färbte. Es enthielt viel festes Santonol aufgelöst und waren daher seine Eigenthümlichkeiten schwer zu definiren. — Martin will seine Untersuchungen

darüber fortsetzen, um auch die anderen genannten Reductions-Derivate vom Santonin zu erzielen.

Dagegen hat Hesse (Leipz. Apotheker-Zeitung VIII, 196) Versuche mit dem Santonin ausgeführt und Resultate erhalten, welche der Annahme, dass dasselbe ein Phenol sey, wenig günstig erscheinen.

Bekanntlich hat schon Heldt (Jahresb. für 1847 S. 193) gezeigt, dass das 1830 von Alms & Kahler entdeckte Santonin mit allen basischen Oxyden eine Reihe bestimmter und zum Theil krystallisirbarer Verbindungen einzugehen vermag, wodurch die schon von Thomson, Trommsdorff, Liebig und Peretti (Jahresb. für 1845 S. 182) aufgestellte Ansicht, dass das Santonin als eine schwache Säure den organichen Säuren angehöre, eine solche Stütze erhielt, um es nun

Santonsäure und *Santoninsäure* zu nennen und diese bald den fetten Säuren (Liebig) und bald den sogenannten Harzsäuren anzuschliessen, wogegen man nur noch einwenden konnte, dass es an und für sich völlig neutral reagirt und mit Ammoniak keine Verbindung eingeht. Allerdings sind die Verbindungen mit Kali und Natron sehr löslich und die mit dem letzteren auch regelmässig krystallisirbar, in Folge dessen man diese Natronverbindung anstatt des gewöhnlich angewandten reinen, in Wasser kaum löslichen und daher für weit weniger wirksam gehaltenen Santonins zur medicinischen Anwendung empfohlen und in krystallisirter Form auch in die Pharmacopoea germanica unter dem Namen „Natron santonicum" aufgenommen hat. Nun aber weist Hesse factisch nach, dass man das Santonin an und für sich nur als einen ganz neutralen Körper, und zwar als das Anhydrid einer Säure ansehen muss, welche er

Santoninsäure nennt und welche sich daraus erst in Berührung mit Basen durch Assimilirung von 2 Atomen Wasser erzeugt, um dann mit den Basen die santoninsauren Salze zu bilden, worin es sich also dem Convolvulin (Jahresb. für 1854 S. 186) ganz analog verhält, welches in Berührung mit Basen 3 Atome Wasser aufnimmt, um dann erst als Convolvulinsäure mit den Basen in Verbindung zu treten, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Santoninsäure die 2HO leicht abgibt, um in gewöhnliches Santonin wieder zurückzukehren.

Die hiernach der Formel $C^{30}H^{40}O^{8}$ entsprechende Santoninsäure wird erhalten, wenn man das officinelle

Natron santonicum in Wasser löst, die klare Lösung kalt mit Salzsäure übersättigt und die dadurch milchig gewordene Flüssigkeit sogleich mit Aether ausschüttelt; derselbe nimmt die freigemachte Santoninsäure auf und setzt sie bald in körnigen Krystallen wieder ab, worauf sie durch Umkrystallisiren mit wenig Alkohol rein und mit folgenden Eigenschaften ausgestattet erhalten wird.

Sie bildet weisse, am Lichte nicht (wie gewöhnliches Santonin) gelb werdende rhombische Krystalle, die sich schwer in kaltem,

aber leichter in siedendem *Wasser* lösen und daraus beim Erkalten wieder anschiessen. *Alkohol* löst die Säure, namentlich beim Erwärmen sehr leicht auf und beim Verdunsten im Exsiccator erhält man aus der Lösung hübsche, farblose, am Lichte sich nicht färbende Krystalle. Die Lösung in Alkohol wird durch Wasser milchig trübe und sie scheidet dann allmälig die Santoninsäure als ein weisses Krystallpulver ab. Die Lösung in Alkohol wird durch festes kaustisches Kali nicht im Mindesten gefärbt. *Aether* löst die Säure ziemlich schwer und lässt sie beim Verdunsten in körnigen, anscheinend octaëdrischen Krystallen zurück. *Chloroform* löst die Santoninsäure weit leichter, wiewohl etwas schwieriger als reines Santonin, und anscheinend mit partieller Zersetzuug.

Die Lösung der Santoninsäure in Wasser reagirt stark sauer, zersetzt kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk beim Erwärmen unter Entwickelung der Kohlensäure, indem sie Salze mit dem Natron und Kalk erzeugt, welche lichtbeständig sind, alkalisch reagiren und sich durch eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol nicht roth färben, und wenn daher die Pharmacopoea germanica diese Rothfärbung als Kennzeichen von Natron santonicum angibt, so beruht diese Angabe auf einen Irrthum.

Wie schon vorhin angeführt, so verliert die Santoninsäure leicht die zu ihrer Bildung aufgenommenen 2 Atome Wasser, um wieder in wahres indifferentes Santonin zurückzukehren, und findet dieses Statt a) wenn man sie längere Zeit auf $+120°$ erhitzt, weshalb der Schmelzpunkt der Santoninsäure nicht bestimmt werden kann; b) wenn man die Lösung von santoninsaurem Natron in Wasser mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und die milchig trübe gewordene Flüssigkeit kurze Zeit stehen lässt, und c) wenn man die Lösung der Santoninsäure in Wasser mit etwas Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit ruhig stellt; Salzsäure zeigt dieselbe Wirkung aber langsamer. Wärme befördert die Regeneration so, dass die Lösung des santoninsauren Natrons in Wasser erwärmt und dann mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, augenblicklich natürliches Santonin abscheidet. (In dieser Art ist die Angabe der Pharmacopoea germanica, dass die Lösung des Natron santonicum auf Zusatz von Säuren Santonin abscheide als richtig aufzufassen. Auch haben wir die unter den erwähnten Umständen stattfindende Regeneration der Santoninsäure sehr zu berücksichtigen, wenn wir einmal ein am Lichte gelb gewordenes Santonin durch Auflösen in Natronlauge und Ausscheiden durch Säuren wieder farblos und anwendbar machen wollen).

In Folge dieser Verhältnisse glaubt Hesse nicht, dass man das Santonin als ein Phenol ansehen könne.

Cannizzaro & Sestini (Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 201) scheinen auf den ersten Blick denselben Körper, welchen Hesse Santoninsäure genannt hat, hervorgebracht zu haben, indem sie heiss gesättigtes Barytwasser mit Santonin sättigten und den entstandenen Santonin-Baryt mit

der Flüssigkeit in einem Kolben mit Rückfliesser 12 Stunden lang kochten. Das Barytsalz hatte sich dann aufgelöst und wurde die erkaltete Flüssigkeit nach dem Uebersättigen durch Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, so hinterliess dieser beim Verdunsten eine Säure von dem Santonin, welche C. & S.

Santonsäure nennen, nach der Formel $C^{30}H^{40}O^{8}$ zusammengesetzt fanden, und welche nach dem Umkrystallisiren mit verdünntem Alkohol die folgenden Eigenschaften besass:

Sie bildet farblose, orthorhombische Krystalle, die sich am Lichte nicht gelb färben, sich wenig in kaltem, aber viel in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und in Eisessig, und nur wenig in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Säure schmilzt bei +161 bis 163° (Santonin bei +170°), zersetzt sich bei längerem Schmelzen und gibt mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol nicht die violettrothe Reaction, wie das Santonin. Sie reagirt sauer, zersetzt kohlensaure Salze und erzeugt eigenthümliche Salze: das *Natronsalz* ist $= NaO + C^{30}H^{38}O^{7}$ und das *Barytsalz* $= (BaO + C^{30}H^{38}O^{7}) + (HO + C^{30}H^{38}O^{7})$; beide sind sehr löslich, auch in Alkohol und krystallisiren nur schwierig; das *Silbersalz* $= AgO + C^{30}H^{38}O^{7}$ ist ein weisser etwas löslicher Niederschlag.

Erhitzt man das officinelle Natron santonicum allmälig auf +200°, so erzeugt sich eine braune Masse, welche ausser anderen Producten santonsaures Natron enthält.

Diese Santonsäure hat die 2 Atome Wasser so fest gebunden, dass Cannizzaro & Sestini sie nicht wieder in Santonin zurück verwandeln konnten, und nach allen ihren Verhältnissen ist sie nicht dieselbe Säure, welche Hesse im Vorhergehenden nachgewiesen und Santoninsäure genannt hat, wohl aber ist sie damit isomerisch.

Cannizzaro & Sestini haben auch noch andere Verwandlungsproducte von Santonin dargestellt.

Zunächst unterwarfen sie das Santonin in der Wärme mehrere Tage lang der Einwirkung von 3 Procent Natrium-Amalgam: aus der filtrirten Lösung schied dann verdünnte Schwefelsäure einen weissen amorphen Körper ab, welcher sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether auflöste, aus der Lösung in denselben beim Verdunsten aber nur als eine gelbe harzige Masse zurückblieb. Sie sind geneigt, dieses Product als ein *Hydrosantonin* zu betrachten.

Dann setzten sie *Brom* zu einer Lösung von Santonin in Eisessig: unter schwacher Erwärmung wurde das Brom aufgenommen und nach 2 bis 3 Stunden schieden sich rothe Nadeln ab, welche sie für ein nach der Formel $C^{30}H^{32}Br^{2}O^{6}$ zusammengesetztes Substitutionsproduct ansehen. Mit *Chlor* hatte Sestini schon 1866 (Jahresb. für 1866 S. 285) nicht weniger als 3 Substitutionsproducte erhalten.

Zum Schluss glaube ich noch bestimmt darauf aufmerksam machen zu sollen, dass die *Santoninsäure* von Hesse und die

Santonsäure von Cannizzaro zwar isomerische, aber bestimmt verschiedene Körper sind, und dass die Namen dieser beibeiden Säuren auch für das *natürliche Santonin* im Gebrauch sind, so dass es zweckmässig erscheinen dürfte, in der Benennung eine Veränderung vorzunehmen, um Verwechselungen der 3 verschiedenen Körper zu vermeiden, welche Ref. den Entdeckern der beiden Derivate vom natürlichen Santonin überlassen will.

Aesculinum. Für das *Aesculin* ist jetzt von Fairthorne (Chemic. News XXVI, 4) die folgende bessere Bereitungsweise aus der Rosskastanienrinde angegeben worden.

Man vermischt die gröblich zerstossene Rinde mit ihrem doppelten Gewicht einer Mischung von Ammoniakliquor und 5 Theilen Wasser, bringt das Gemisch in einem Verdrängungsapparat, lässt allmälig die 6fache Menge derselben Mischung von Ammoniak und Wasser deplacirend dadurch gehen, verdunstet das gesammte Percolat bis zur Syrupsconsistenz, verreibt das Extract mit so vieler reiner Thonerde, dass diese $^1/_3$ vom Gewicht der extrahirten Rinde beträgt, bringt das Gemisch zur Trockne, und die trockne Masse zu Pulver, kocht dasselbe mit 95procentigem Alkohol mehrere Minuten lang, filtrirt noch siedend, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol nach und lässt freiwillig verdunsten. Die dabei zurückbleibende halbfeste Masse wird mit Wasser nachspülend in eine Flasche gebracht, schüttelt sie darin mit ihrer halben Volummenge Aether einige Minuten lang kräftig durcheinander, lässt 24 Stunden lang ruhig stehen, bringt nun Alles auf ein Filtrum und wäscht, nachdem der Aether abgetropft ist, mit etwas Wasser nach, wobei schon fast reines Aesculin auf dem Filtrum bleibt. Zur weiteren völligen Reinigung wird es getrocknet, fein zerrieben, auf ein Filtrum gebracht und zuerst etwas Benzol und darauf etwas Aether deplacirend dadurch gehen gelassen. Die Rinde liefert davon nahezu 1 Procent.

Heleninum. Der schon von Geoffroy in der Alantwurzel gefundene, in der neueren Zeit von Gerhardt am genauesten erforschte und bald *Helenin* und bald *Alantcampher* genannte Körper ist von Kallen (Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 1506) gründlich studirt worden und hat es sich dabei herausgestellt, dass derselbe in dem Zustande, wie man ihn nach Gerhardt's Vorschrift aus der Wurzel bekommt, noch ein Gemenge ist von einem eigenthümlichen Bitterstoff, welchen Kallen nun *Helenin* nennt, und dem eigenthümlichen *Alantcampher*, welcher letztere eben so krystallisirt, wie das Helenin, demselben hartnächig anhängt und daher schwer davon zu trennen ist, die Ursache, weshalb das eigentliche Helenin bisher unentdeckt blieb.

Kocht man nach Gerhardt's Vorschrift die Alantwurzel mit 80procentigem Alkohol aus und verdünnt den noch heiss filtrirten Auszug sogleich mit der 3 bis 4fachen Volummenge

Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und nach 24 Stunden findet man darin das erwähnte Gemisch so vollständig in langen Nadeln auskrystallisirt, dass nur noch sehr wenig davon in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol erhält man dann die prismatischen Nadeln leicht schön und farblos. Nach Gerhardt sollten diese Krystalle nach der Formel $C^{42}H^{51}O^{6}$ zusammengesetzt seyn und bei + 72° schmelzen. Diesen Schmelzpunkt fand nun Kallen ganz richtig, aber bei wiederholten Umkrystallisiren mit Alkohol fortwährend steigend, bis die Krystalle schliesslich einen Schmelzpunkt von + 109° bis 110° besassen und diesen auch nach neuen Umkrystallisiren nicht mehr erhöhten. Jetzt hatte Kallen den eigentlichen Bitterstoff, das Helenin vor sich, während der Alantcampher neben etwas von dem Helenin in den alkoholischen Mutterlaugen aufgelöst geblieben war.

Das *Helenin* ist ganz indifferent, geruchlos, schmeckt nur fade, löst sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen und bis 1 Zoll langen Nadeln, die sich ohne Zersetzung nicht sublimiren lassen und welche sich bei der Elementar-Analyse nach der Formel $C^{12}H^{16}O^{2}$ zusammengesetzt herausstellten.

Als Kallen dann Versuche zur Darstellung von Derivaten anstellte, um damit die rationelle Formel festzustellen, bekam er nur harzige und unkrystallisirbare Körper, welche eine tiefer eingreifende Zersetzung des Helenins bekundeten. — Den

Alantcampher bekam Kallen sogleich rein, als er die Alantwurzel mit Wasser destillirte, indem er sich in dem übergegangenen Wasser in Gestalt einer weissen flockigen Masse absetzte, welche aus feinen prismatischen Nadeln bestand, die pfeffermünzähnlich rochen, brennend aromatisch schmeckten, bei +64° schmolzen, sich in Wasser wenig, aber in Alkohol und Aether leicht lösten, und welche bei einer Analyse nach der Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ zusammengesetzt gefunden wurden, so dass sie mit dem Lauruscampher als isomerisch erscheinen.

Bei der Destillation der Wurzel mit Wasser erhält man jedoch nur sehr wenig Alantcampher, weil er schwer mit dem Wasser übergeht. In den vorhin erwähnten alkalischen Mutterlaugen von dem Helenin war jedoch eine Menge von dem Alantcampher vorhanden, aber durch Umkrystallisiren nicht von dem Rückhalt an Helenin zu befreien. Er verdunstete daher die Mutterlaugen, unterwarf den unreinen Alantcampher mit Phosphorpentasulfid der Destillation, und erhielt dabei einen ölartigen Körper, welcher alle Eigenschaften von Gerhardt's

Helenen und auch die von demselben dafür gefundene Zusammensetzung = $C^{20}H^{28}$ besass. Kallen nimmt daher an, dass dieser Kohlenwasserstoff nur aus dem Atlantcampher durch Verlust von 2HO entstanden sey, und dass er mit *Cymol* aus Lauruscampher als identisch, oder doch wenigstens isomerisch angesehen werden könne.

Dieser Artikel hätte eigentlich unter den Synanthereen (S. 43 dieses Ber.) bei „Inula Helenium" referirt werden sollen, allein zu der Zeit, wo die Referate über einige Synanthereen gedruckt wurden, war mir das Journalheft mit Kallen's Arbeit noch nicht zugegangen, daher ich ihn jetzt hier nachtrage.

Pepsinum. Die Verdauung befördernde Wirkung von 5 verschiedenen käuflichen Sorten des *Pepsins*, nämlich a) *Pepsinum activum* und b) *Pespinum solubile* aus der Fabrik von Marquart in Bonn, c) *Pepsinum germanicum solubile* und d) *Pepsinum crudum* von Simon in Berlin, und e) einem in einer Bonner Apotheke bereiteten Pepsin ist von Dr. Zuntz (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 221) einer vergleichenden physiologischen Prüfung unterworfen worden. Derselbe verwandte dazu hartgekochtes und in kleine Würfel geschnittenes Eierweiss, von dem 1 Gramm 0,27 und 0,119 wasserfreies Albumin enthielt, und eine so verdünnte Salzsäure, dass sie 0,125, 0,25 und 0,10 Procent wasserfreien Chlorwasserstoff enthielt. Durch specielle Versuche bestimmte er auch, wie viel Eierweiss eine so verdünnte Salzsäure allein aufzulösen vermag, um diese Menge von der ganzen Quantität des aufgelössten Eierweiss abzuziehen und dadurch den auf die Wirkung des Pepsins fallenden Theil zu erfahren. Die Digestion des Eierweisses mit der verdünnten Salzsäure und dem Pepsin oder mit der Säure allein geschah in einem sogenannten Brutofen, dessen Wärme mit Hülfe des Stricker'schen Regulators constant auf + 37 bis 39° (thierische Wärme) unterhalten wurde, theils bis zur völligen Lösung des Eierweissess mit Bestimmung der Zeit, worin sie erfolgte, und theils eine grössere Anzahl von Stunden hindurch, um darauf den dann noch ungelösten Theil zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Versuche 1. Zur *völligen* Lösung von 1 Gramm Eiweiss und 0,2 Grm. (= 1 Proc.) Pepsin in 20 C. Cm. Salzsäure (mit 0,125 Proc. HCl) waren erforderlich

a) beim Pepsinum activum (Marq.)	40	Stunden,
b) „ „ solubile „	110	„
c) „ „ germanicum solubile (Simon)	240	„

Versuche 2. Bei diesen wurde je 1 Gramm Eiweiss (= 0,27 trocknes Albumin) mit je 20 Grammen Salzsäure allein oder mit 20 Grammen Salzsäure und Pepsin gerade 40 Stunden lang digerirt, dann der ungelöste Theil bestimmt und abgezogen:

	ungelöst	gelöst		Proc.
a) Salzsäure mit 0,125 % HCl allein	0,119	0,151	Grm.	= 56
b) „ „ „ + 0,2 Grm. Peps. activ.	0,007	0,263	„	= 97
c) „ „ „ + 0,2 „ Peps. germ. sol.	0,088	0,182	„	= 67
d) „ mit 0,25 % HCl + 0,2 Grm. Peps. „ „	0,094	0,176	„	= 65

Da Salzsäure allein 56 Proc. löst, so ergibt sich der richtige Maassstab zur Vergleichung jedoch erst dann, wenn man die Wirkung des Pepsins auf den Rest = 44 Proc. bezieht, und davon löst also das

Pepsinum activum		41 Proc.
Peps. germanic. solub. + Salzsäure mit	0,125 % HCl.	11 „
„ „ „ „ „	0,25 „ „	9 „

Versuche 3. Da das hier angewandte Pepsinum germanicum solubile von Simon durch Alter möglicherweise verdorben seyn konnte, so bezog Zuntz eine neue Probe direct von Simon zu den folgenden Versuchen. Zunächst digerirte er je 1 Gramm Eierweiss 40 Stunden lang

a) mit Pepsinum germanicum solubile, Rest = 0,017 Grm.
b) „ „ activum Rest = 0,114 Grm.

Versuche 4. Je 1 Gramm Eierweiss (= 0,119 trocknen Albumins) 28 Stunden lang digerirt mit;

	ungelöst	gelöst Proc.
a) 100 C.Cm. Salzsäure (0,125 %) ohne Pepsin	0,102	0.017 = 14
b) „ „ „ (0,10 %) + 0,2 Grm. Peps. g. s. (Simon)	0,099	0,020 = 17
c) „ „ „ (0,125 %) + 0.2 „ „ „ „	0,095	0,024 = 20
d) „ „ „ „ + 0,2 „ Peps. act. (Marq.)	0,013	0,106 = 89
e) 20 „ „ „ + 0.2 „ „ „ „	0,005	0,114 = 96

Die Versuche 3 und 4 zeigen, dass die geringe Wirkung des Simon'schen Pepsinum germanicum solubile nicht auf der Benutzung eines zufällig schlecht ausgefallenen Präparats beruht.

Hieraus folgt ferner, dass auch bei einer 5 Mal geringeren Concentration das Pepsinum activum von Marquart seine hervorragende Wirkung behauptet. Die Verdünnung wirkt jedoch nach d und e etwas verlangsamend auf die Verdauung des Eierweisses, was vielleicht durch häufiges Schütteln, den Verhältnissen des Magens entsprechend, zu verhindern seyn dürfte.

Aus den Versuchen 2d und 4b geht ferner hervor, dass weder die vermehrte noch die verminderte Concentration der Salzsäure die schwache Wirkung der Präparate von Simon noch mehr herabsetzt, und dass also eine Salzsäure mit 0,125 Proc. HCl am günstigsten wirkt.

Versuche 5. Von dem Simon'schen Pepsinum crudum lösen 0,2 Grammen 1 Gramm Eierweiss in 42 Stunden, dagegen 0,2 Grm. Pepsinum activum von Marquart schon in 32 Stunden, woraus folgt, dass das erstere dem letzteren am nächsten kommt und jedenfalls dem doppelt so theuren Pepsinum germanicum solubile vorzuziehen ist.

Zur klinischen Anwendung nimmt daher das Pepsinum activum von Marquart den ersten Platz und das Pepsinum crudum von Simon den zweiten Platz ein.

Hjalmar Selldén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VIII, 559) hat die im vorigen Jahresberichte S. 389 nach Scheffer mitgetheilte Bereitungsweise des Pepsins einer emperimentellen Prüfung unterworfen. In Betreff der Bereitung desselben verfolgte er im Allgemeinen ganz die Vorschrift von Scheffer und änderte darin weiter nichts ab, als dass er quantitativ operirte, namentlich eine bestimmte Menge von Salzsäure verwandte und überhaupt in folgender Weise verfuhr:

Die von 2 sorgfältig gereinigten Schweinemagen abpräparirte Schleimhaut wurde in ganz kleine Stücke zerschnitten (welche zusammen 290 Grammen wogen), mit 1 Liter Wasser, welches 1/2 Procent reiner Salzsäure (= HCl) enthielt, 96 Stunden lang kalt maceriren gelassen, der Auszug nun durch ein leinenes Tuch abcolirt, der Rückstand ausgepresst, der *Presskuchen* zu einer weiteren Untersuchung bei Seite gelegt, die erhaltene abcolirte und abgepresste trübe Flüssigkeit aber zum Absetzen von Schleim etc. 24 Stunden lang bei Seite gestellt, dann filtrirt und nun mit einem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Kochsalz versetzt, wodurch sich ein gelblicher schleimiger Niederschlag erzeugte; dieser Niederschlag wurde am folgenden Tage abfiltrirt, mit 250 Cub. Centimeter einer gesättigten Lösung von Kochsalz ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt, worauf er mit Salzsäure einen wirksamen künstlichen Magensaft und dadurch den Beweis lieferte, dass man nach Scheffer's Vorschrift ein brauchbares Pepsin bekommt.

Inzwischen schienen Selldén mehrere Umstände dafür zu sprechen, dass durch die kalte Maceration mit dem salzsäurehaltigen Wasser noch nicht alles Pepsin ausgezogen sey, und stellte er daher mit den vorhin erwähnten Presskuchen weitere Versuche an: Er zerrührte ihn mit 750 Cub. Centimeter eines 0,5 Proc. Salzsäure enthaltenden Wassers, liess ihn damit 1 Stunde lang bei +37° digeriren und filtrirte nach dem Erkalten den Auszug davon wieder ab; als er dann das Filtrat mit 750 Cub. Centimeter einer gesättigten Lösung von Kochsalz und zur Beförderung, mit 1 Cub. Centimeter einer 25procentigen Salzsäure und etwas festem Kochsalz vermischte, so erzeugte sich ein voluminöser weisser Niederschlag, der sich, am folgenden Tage abfiltrirt und der Verdauungsprüfung unterworfen, sehr reich an einem besonders kräftigen Pepsin erwies, woraus also folgt, dass das Salzsäure enthaltende Wasser bei *kalter* Macerirung wenigstens in 96 Stunden noch nicht alles Pepsin aus der Schleimhaut auszuziehen vermag, dass man also eine der Körperwärme (+37°) entsprechende *Digestion* anwenden muss, um ein möglichst Pepsinreiches Präparat zu erzielen, und nach speciellen Versuchen will es selbst scheinen, dass man durch die Digestion bei +37° fast doppelt so viel Pepsin in den Auszug einbringe.

Die Frage, ob durch das Kochsalz das Pepsin vollständig aus dem Auszuge niedergeschlagen werde, vermochte Selldén nur in soweit etwas unsicher zu entscheiden, dass er mit der davon abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem daraus das Kochsalz grösstentheils abdialysirt worden war, Verdauungs-Versuche anstellte, nach denen sich aber nur eine äusserst geringe Menge von Pepsin darin annehmen liess.

Eine andere daran sich schliessende Frage, ob das durch das Kochsalz ausgeschiedene Pepsin ein reiner und ungemengter sey, was schon à Priori zu bezweifeln ist, da namentlich auch Syntonin durch Kochsalz gefällt wird, suchte Selldén hierauf da-

durch zu entscheiden, dass er noch einmal aus 2 Schweinemagen in der oben angeführten Art durch zweimaliges Fällen mit Kochsalz das Pepsin darstellte, dasselbe nach 12 Stunden abfiltrirte, durch gelindes Pressen und Trocknen zwischen Löschpapier so weit wie möglich von der Mutterlauge befreite, dann in 100 Cub. Centim. reinem Wasser löste und mit der filtrirten Lösung folgende Reactionen anstellte:

Durch *Kochen* erzeugte sich darin ein Niederschlag.

Durch *Alkohol* entstand eine Opalisirung und nach mehreren Stunden ein Niederschlag.

Durch *schwefelsaures Kupferoxyd* bildete sich kein Niederschlag.

Durch *Quecksilberchlorid* entstand eine gallertartige Opalisirung.

Durch *Gerbsäure* wurde augenblicklich ein käsiger Niederschlag gebildet.

Durch *salpetersaures Silberoxyd* entstand sofort ein weisser in Ammoniakliquor löslicher Niederschlag, der aber von einem Rückhalt an Kochsalz herrührte.

Durch *Millon's Reagens* erzeugte sich augenblicklich ein weisser käsiger, beim Erhitzen roth werdender Niederschlag.

Durch *alkalische Kupferlösung* entstand eine blauviolette Fällung.

Durch *Salpetersäure beim Kochen* (Xanthoproteinsäure-Reaction) bildete sich ein gelber Niederschlag und auf Zusatz von Ammoniak eine intensivere Färbung.

Die hierbei angewandte Lösung war fast wasserklar und deutlich sauer reagirend, und um nun *Syntonin* darin zu erkennen, wurde sie genau mit Natronlauge neutralisirt, wodurch sich ein reichlicher flockiger Niederschlag bildete, der sich in mehr Natronlauge wieder auflöste. Hiernach ist das Pepsin von Scheffer mit Syntonin und vielleicht auch noch mit einem anderen Eiweissartigen Körper gemengt, während das Pepsin von Bruecke keine Eiweiss-Reactionen gibt. Für eine medicinische Anwendung dürften diese Beimischungen wohl keine Bedeutung haben, zu wissenschaftlichen aber um so viel mehr, als es auch mineralische Substanzen enthält.

Die Vereinigung des Pepsins mit Milchzucker nach Scheffer zu einem trocknen Präparat hat Selldén ebenfalls zweckmässig befunden. Zu demselben verwandte er die fein zerschnittene Schleimhaut von 2 Schweinemagen, welche etwa 300 Grammen wog, liess dieselbe mit 1 Liter eines 0,5 Procent Salzsäure enthaltenden Wassers 24 Stunden lang kalt maceriren und darauf noch eine Stunde lang bei + 37° digeriren, vermischte den abgeschiedenen und filtrirten Auszug mit seinem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Kochsalz, 1 Cub. Centm einer 25-procentigen Salzsäure und etwas festem Kochsalz, sammelte am folgenden Tage den entstandenen Niederschlag auf einem leinenen Colatorium, presste und trocknete ihn zwischen Papier (ohne ihn vorher nochmals aufzulösen und wieder mit Kochsalz auszufällen),

Als er dann nach einigen Tagen lufttrocken geworden war, wog er 11,5 Grammen, und rieb ihn Selldén nun mit seinem 4fachen Gewicht Milchzucker zu einem feinen Pulver gleichförmig zusammen. So wurden von dem 2 Schweinemagen also 57,5 Grm. eines Präparats erhalten, wovon 0,1 Gramm, nach dem Auflösen in 30 Cub. Centim. eines 0,3 Procent Salzsäure enthaltenden Wassers, 1,2 Grammen hart gekochtes und fein zerhacktes Hühner-Eiweiss während einer 3stündigen Digestion bei + 39° bis 42° fast vollständig in Lösung brachte.

Soweit Selldén's Erfahrungen damals reichten, bewahrte dieses Präparat jene Wirksamkeit 2 Monate lang, und Scheffer hat es mindestens 1 Jahr lang unverändert befunden. Selldén hält es jedoch für noch zweckmässiger, den Pepsin-Niederschlag in Glycerin aufzulösen, indem man dadurch ein beliebig haltbares und leicht zu dispensirendes Präparat erhalten würde. Denn aus den zerschnittenen Schleimhäuten von 2 Kalksmagen bekam er nach dem für die Vermischung mit Milchzucker angegebenen Verfahren durch das Kochsalz ein Pepsin abgeschieden, welches er in 60 Cub. Centim. Glycerin auflöste und dadurch ein Liquidum bekam, wovon nach 3 Monaten 2 Cub. Centm. mit 75 Cub. Centim. eines 0,3 Proc. Salzsäure enthaltenden Wasser eine Flüssigkeit lieferten, in welcher sich 5 Grammen hart gekochtes und fein zerhacktes Hühnereiweiss während einer 2stündigen Digestion bei + 40 bis 42° so gut wie vollständig auflösten, in Folge dessen er das Glycerin für das beste Excipiens für das Pepsin erklärt. Man könnte daher auch wohl nach Wittich's Methode (Jahresb. für 1870 S. 359) die fein zerschnittene Schleimhaut direct (d. h. ohne Ausziehen mit Salzsäure enthaltendem Wasser und Fällen mit Kochsalz) mit Glycerin extrahiren, um so einfach ein reineres Präparat zu bekommen, wenn nicht so grosse Mengen von Glycerin dazu erforderlich wären und wegen des Schleims auch das Filtriren grosse Schwierigksiten machte. Da aber ein geringer Kochsalzgehalt die Wirkungen des Pepsins vielmehr unterstützt als beeinträchtigt, so kann man von Wittich's Vorschlag völlig abstrahiren.

Selldén erklärt endlich in Folge seiner Erfahrungen die Methode von Scheffer für sehr gut, aber auch, dass man unter Berücksichtigung der von ihm darin eingeführten Verbesserungen (zufolge welcher man beim Ausziehen der Schleimhaut nach der kalten Maceration noch eine Digestion bei + 39 bis 40° folgen lässt und das durch Kochsalz ausgefällte Pepsin in Glycerin auflöst) ein für den therapeutischen Gebrauch ausgezeichnetes Präparat bekomme.

Auf Grund einer chemischen Untersuchung erklärt Wittstein (Vierteljahresschrift XXII, 569) das von dem Fabrikanten chemischer Producte in Rostock bereitete *Pepsin* für das *beste* und *wirksamste* von allen, welche er bisher kennen gelernt habe.

Dasselbe bildet ein weisses, luftbeständiges Pulver, welches milde und schwach süsslich schmeckt, sich bis auf einige Flocken in kaltem Wasser löst, und schwach sauer reagirt. Löst man davon 1 Theil in Wasser und vermischt man die Lösung mit 2½ Theil Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, so vermag diese Flüssigkeit 100 Theile hartgekochtes und in kleine Stücke zerschnittenes Hühnereierweiss bei +30 bis 40° innerhalb 12 Stunden so aufzunehmen, dass man eine fast klare und nur durch die Häute des Eierweisses getrübte Lösung vor sich hat.

4. Alkohole.

a. Dreiatomige Alkohole.

Gossypium fulminans. Die *Schiesswolle* hat nach Bleekrode (Buchn. N. Repert. XXII, 183) die interessante Eigenschaft, dass sie nicht explodirt oder verbrennt, wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol oder absolutem Alkohol übergiesst und diese Flüssigkeiten darüber verbrennen lässt, sondern dass sie dabei zurückbleibt und zwar im Volum vermindert und im Ansehen einer langsam schmelzenden Schneemasse ähnlich. Er glaubt dieses dadurch erklären zu können, dass sich bei dem Verbrennen jener Flüssigkeiten Wasser bilde, welches sich in der Schiesswolle condensire und zugleich mit den entstehenden Gasen dieselbe vor Explosion und Mitverbrennung schütze. Nach Böttger (Ebendas.) kann man die Schiesswolle unter Wasser oder auch nur damit durchtränkt gefahrlos und ohne Veränderung aufbewahren, und durch kein Mittel, selbst nicht durch explosive Stoffe oder eine rothglühende Kugel soll sie dann zum Explodiren gebracht werden können.

Böttger (der practische Techniker pro 1873 S. 148 und „Chemisches Centralblatt N. F. XXVII, 863") hat gefunden, dass sich die Schiesswolle, wenn man sie mit einer concentrirten Lösung von Zinnoxydul-Natron übergiesst und etwa 10 Minuten lang damit kocht, völlig auflöst und dass man sie in dieser Weise auf eine Beimischung von unverändert gebliebener Baumwolle prüfen kann, indem jede Spur derselben darin von der Zinnoxdul-Natron-Lösung unaufgelöst zurückgelassen wird. — Die Lösung der Schiesswolle in der genannten Flüssigkeit kann ohne Trübung mit Wasser beliebig verdünnt werden, aber durch Salzsäure scheidet sich eine schleimige Masse daraus ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen alle chemischen Eigenschaften von reinem Zellstoff besitzt, dem nur die organisirte Strucktur fehlt, welche die natürliche Baumwolle hat. Die Lösung in dem Zinnoxydul-Natron verhält sich also einer Lösung von Zellstoff in Kupferoxyd-Ammoniak völlig analog (Jahresb. für 1858 S. 150). Die Schiesswolle hat mithin bei dem Lösen in Zinnoxydul-Natron

offenbar ihre Salpetersäure an das Natron abgegeben und sie durch Wasseratome zu regenerirtem Zellstoff ersetzt bekommen, der dann mit dem Zinnoxydul eine analoge lösliche Verbindung erzeugte, wie mit dem Kupferoxyd.

Gossypium fulminans praecipitatum. Wie im vorigen Jahresberichte S. 397 mitgetheilt wurde, führt diesen Namen eine durch Auflösen in Aether-Alkohol und Ausfällen der klar filtrirten Lösung mit Wasser gereinigte Schiesswolle, und hat sich, wie Schering (Buchn. N. Repert. XXII, 313) angibt, die Anwendung derselben zur Anfertigung photographischer Collodien so ausserordentlich bewährt, dass nur der durch die Reinigungsweise bedingte hohe Preis ein Hinderniss der allgemeinen Anwendung geworden ist. In der chemischen Fabrik auf Actien zu Berlin ist es nun aber gelungen, die Reinigung der Schiesswolle von allen, das photographische jodirte Collodion unhaltbar machenden Substanzen in einer neuen und weit wohlfeileren Art zu bewirken, und hat Schering das dadurch gereinigte Präparat jetzt

Celloïdinum genannt. Dasselbe wird aus der genannten Fabrik als solches und auch in Gestalt von *Celloïdin-Papier* abgegeben, aber die Bereitungsweise ist Fabrik-Geheimniss und nicht mitgetheilt worden, und gibt Schering darüber nur Folgendes an:

Das Celloïdin ist völlig klar, in Aether-Alkohol löslich und scheidet aus Jodsalzen, welche nicht schon, wie Jodammonium, durch den Sauerstoff der Luft zersetzt worden, selbst nach längerer Zeit kein freies Jod ab, und wird daher das jodirte Collodion nicht dunkler. Ausser denselben liefert die genannte Fabrik ein mit dem Celloïdin bereitetes *jodirtes Collodion*, welches sich vortrefflich hält, sehr empfindlich arbeitet, und zwar mehr weich als intensiv, bedarf nur einer wenig länger andauernden Silberung als gewöhnlich, und wirkt selbst nach Fertigung einer grossen Anzahl von Platten nicht nachtheilig auf das Silberbad ein. Das Celloïdin-Collodion wird in Originalflaschen mit Gebrauchsanweisung verpackt abgegeben.

Dextrinum. Bekanntlich haben die früheren wenigen und und unsicher ausgeführten Versuche von Biot, Persoz, Payen und Guerin-Varry über die Frage, ob das *Dextrin* in Wasser gelöst durch Hefe allein gähren und dabei Alkohol hervorbringen könne, zu einander so wiedersprechenden Resultaten geführt, dass eine factische Entscheidung darüber noch nicht als erreicht angesehen werden konnte. Barfoed (Journ. für pract. Chemie N. F. VI, 334) hat daher eine Reihe sehr gründlicher Untersuchungen darüber angestellt und durch dieselben unzweifelhaft nachgewiesen

1) dass eine Lösung von reinem und namentlich zuckerfreien Dextrin unter dem alleinigen Einfluss von Hefe in die weingeistige Gährung übergehen kann, dass aber dieselbe weit langsamer, als beim Zucker, fortschreitet und dass sie bei niederen

Temperaturen weit langsamer als bei höheren stattfindet, überhaupt sehr lange dauert;

2) dass dabei sich nur Kohlensäuregas entwickelt und andere Producte, als Kohlensäure und Weingeist, in erkennbarer Menge nicht auftreten, und

3) dass dabei eine vorhergehende Bildung von Traubenzucker nicht constatirt werden kann, Dextrin und Wasser sich also gleichzeitig umsetzen müssen.

Selbstverständlich verwandte Barfoed zu diesen Versuchen nicht allein eine frische, völlig ausgewaschene Hefe und ein Dextrin an, welches er durch 12 Mal wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol rein und völlig frei von Zucker dargestellt hatte.

In Betreff der speciellen Versuche weise ich hier auf die Abhandlung hin, aber ich will daraus noch eine von Barfoed ermittelte

Prüfung des Dextrins hervorheben, durch welche man sehr geringe Mengen von Traubenzucker darin so sicher nachweisen kann, wie nach keinem bis jetzt bekannten Verfahren. Das Reagens dazu ist *essigsaures Kupferoxyd* allein oder besser mit wenig Essigsäure angesäuert. Man löst nämlich 1 Theil neutrales krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd in 15 Theilen Wasser und wendet diese Lösung direct an, oder nachdem man 200 Cub. Centim. davon mit 5 Cub. Centim. einer Essigsäure, welche 38 Proc. wasserfreie Essigsäure enthält, versetzt hat:

a) eine Lösung von *Traubenzucker* gibt mit der nicht angesäuerten Lösung beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul, während eine damit vermischte Lösung von *Dextrin* mehrere Tage lang stehen kann, ohne sich zu trüben, aber beim Erhitzen tritt auch hier eine Reduction ein, daher ein Erwärmen bei den Versuchen vermieden werden muss.

b) Durch die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd erfolgt in einer Lösung von *Traubenzucker* nach kurzem Kochen und Stehen sehr rasch eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul, während in einer Lösung von *Dextrin* unter diesen Umständen keine Reduction erfolgt.

Es ist daher sicherer, als Reagens die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd für die Prüfung anzuwenden, und wie man diese bei dem Dextrin auszuführen hat, ergibt sich aus Vorstehendem von selbst. Die Beobachtung, ob sich rothes Kupferoxydul ausscheidet, setzt man nicht über ein Paar Stunden fort. Die Empfindlichkeit der Prüfung ist sehr gross und wächst mit der zunehmenden Concentration; daher konnte die Abscheidung von Kupferoxydul nach dem Aufkochen und 15 Minuten langem Stehen beobachtet werden, a) mit einer angemessenen Menge von der angesäuerten Kupferlösung wenn 0,08 Grm. und 0,0008 Grm. Traubenzucker in der 20fachen Menge Wassers aufgelöst worden waren, aber auch noch b) wenn 0,05

Grm. Dextrin und 0,00025 Grm. Traubenzucker in der 8fachen, und c) wenn 0,01 Grm. Dextrin und 0,0001 Grm. Traubenzucker in der 5fachen Menge Wasser aufgelöst wurden. In dem ersten Falle konnten 1, im zweiten Falle $^1/_2$ und im dritten Falle $^1/_{10}$ Procent Traubenzucker im Dextrin erkannt werden.

Traubenzucker einfach und rein darzustellen. Bekanntlich erzeugt sich beim Behandeln des Rohrzuckers mit verdünnten Säuren immer erst links drehender Inwertzucker, der dann erst langsam und unter Mitwirkung von Licht in wirklichen Traubenzucker übergeht. Nun hat Schwarz (Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 275) gefunden, dass, wenn man Alkohol mit 3 Procent Salzsäure vermischt, dann Rohrzucker bis zur Sättigung darin auflöst und diese Lösung ruhig stehen lässt, sich allmälig eine reichliche Menge von einer schön weissen warzigen Krystallmasse abscheidet, welche sich bei ihrer Untersuchung als reinster Traubenzucker bekundete. Schwarz glaubt daher annehmen zu dürfen, dass eine *kalte* Behandlung mit der Säure in *alkoholischer* Lösung den Rohrzucker zwar langsam aber direct in Traubenzucker überführe. Wird die weisse Krystallmasse herausgenommen und, am besten zerrieben, mit Alkohol gewaschen, um die Salzsäure ganz daraus zu entfernen, so hat man nach dem Trocknen chemisch reinen Traubenzucker vor sich, der namentlich als Normalsubstanz bei den hierher gehörigen Maassanalysen direct und sicher angewandt werden kann.

Um die Bestimmung des Traubenzuckers und auch Rohrzuckers nach der Umwandlung in denselben mittelst der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung (Jahresb. für 1871 S. 317) möglichst genau und genauer wie bei der gewöhnlichen Operationsweise durch Bestimmung des ausgefällten reducirten Kupfers auszuführen, räth Weil (Zeitschrift für analytische Chemie XI, 284), jene Kupferlösung genau zu titriren und im Ueberschuss zuzusetzen, um nach vollendeter Reaction die Bestimmung in der Art zu machen, dass man einerseits die zugesetzte Menge der Kupferlösung feststellt und andererseits in der von dem reducirten Kupfer abfiltrirten Flüssigkeit den unreducirten Theil des Kupfers ermittelt, so dass man, wenn dieser auf die Kupferlösung berechnet und als solche von der anfänglich zugefügten Menge abgezogen wird, genau erfährt, wie viel Kupferlösung durch den vorhandenen Zucker reducirt worden ist, dessen Quantität dann leicht und sicher mit der Annahme gefunden wird, dass allemal 317 Grammen reducirtes Kupfer genau 180 Grammen Traubenzucker oder 171 Grammen Rohrzucker entsprechen.

Mel crudum. Aus den „Annalen d. Landwirthschaft 1872 Nr. 101" wird in dem „Archiv der Pharmacie CCII, 564" mitgetheilt, dass Liebig dem Lehrer Vogel einen Malzsyrup mitgetheilt und dieser seine Bienen damit gefüttert habe. Das von demselben durch die Bienen in ihre Waben eingesetzte Product wurde

darauf nach 3 Tagen von Dr. Schneider untersucht und kam derselbe zu dem Resultat, dass der Honig nicht als ein durch die Wärme im Bienenstock verdickter Pflanzen-Necktar angesehen werden könne, sondern dass es ein von den Bienen aus Malzsyrup bereiteter Honig sey, dem nur das Arom des natürlichen Bienenhonigs fehle, welches ihm aber künstlich ertheilt werden könne.

Als diese Erfahrung in der Wander-Versammlung deutscher Bienenwirthe in Salzburg mitgetheilt worden war, knüpfte Prof. v. Siebold daran eine specielle Beschreibung der Speicheldrüsen, welche bei den Bienen für die Bereitung des Honigs besonders thätig sind.

Nach dem vorigen Jahresbericht S. 229 haben wir von Prof. Schneider wohl noch weitere Aufklärungen darüber zu erwarten.

Ist übrigens der natürliche Bienenhonig wahrer Inwertzucker (d. h. eine Combination von Traubenzucker und Fruchtzucker zu gleichen Atomen) mit einem geringen Ueberschuss von Traubenzucker, und enthält der Malzsyrup wie es scheint, im Wesentlichen nur Traubenzucker, so müssen die Bienen, wenn sie daraus wahren Honig produciren, auch die Fähigkeit besitzen, den Traubenzucker in einer dazu nöthigen Menge in Fruchtzucker zu verwandeln, was aber den Erfahrungen von Kemper & Röder (Jahresb. für 1863 S. 153) wiedersprechen würde, welche selbst sich zu der Annahme völlig berechtigt glaubten, dass die Bienen weder Traubenzucker noch Fruchtzucker erzeugen könnten, sondern dass sie diese beiden Zuckerarten zur Bildung von Inwertzucker einsammelten, wo sie dieselben fertig gebildet anträfen. Inzwischen dürfte es nach den Angaben von Rebling und besonders von Stoddart (Jahresb. für 1868 S. 317) doch wohl als festgestellt angesehen werden können, dass die Bienen natürlich den Nektar der Blüthen zur Bereitung des Honigs einsammeln, dass dieser Nektar nur Rohrzucker enthält und dass also Bienen wenigstens fähig seyn müssen, den Rohrzucker gleichzeitig in Traubenzucker und Fruchtzucker zu verwandeln.

Mel depuratum. Nachdem Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 12) die Reinigungsmethoden des Honigs von Mohr mit Galläpfeln; von Rebling (Jahresb. f. 1858 S. 156) – nicht von Hager – mit Gerbsäure und Kalkwasser; von Heugel mit Magnesia carbonica, und von Geheeb und Philipps mit weissem Bolus oder Walkerde, welche sämmtlich in den vorhergehenden Jahresberichten ausführlich vorgeführt worden sind, besprochen und verschiedene nicht mehr unbekannte Ausstellungen daran gemacht hat, trägt er das Resultat seiner langjährigen Erfahrungen über die Reinigung des Honigs vor.

Handelt es sich um die Bereitung eines *klaren weingelben* und in seinen so leicht sich verändernden Bestandtheilen völlig intact gebliebenen Mel depuratum, so verlangt er, dass man dazu ein Mittel anwendet, welches in kleiner Menge den Farbstoff

(nicht auch freie Säure?) bindet, ohne auf die Bestandtheile des natürlichen Honigs irgendwie einzuwirken, und ein solches Mittel ist nach seiner Erfahrung einzig und allein Thonerdehydrat in gelatinöser Form. Die Zweckmässigkeit desselben hat Ref. schon 1866 (Jahresb. für 1866 S. 293) angedeutet, und macht auch Rieckher keine andere Prioritätsrechte darüber geltend, als dass er die Bereitung und Anwendung des Thonerdehydrats practisch ermittelte und dadurch zu dem genannten Resultat kam.

Das Thonerdehydrat dazu soll auf folgende Weise chemisch rein dargestellt werden: Man löst gleiche Gewichtstheile gewöhnlichen Alaun und Chlorbarium je in der 20fachen Gewichtsmenge heissem destillirtem Wasser auf, vermischt beide Lösungen, lässt den entstandenen schwefelsauren Baryt sedimentiren und filtrirt ihn dann vollständig ab. Das klare Filtrat versetzt man mit Ammoniakliquor bis zum bestimmten Ueberschuss, filtrirt das abgeschiedene Thonerdehydrat ab und wäscht es vollständig aus, so dass weder Chlorkalium noch Chlorammonium darin zurückbleibt, wozu es nöthig ist, das gelatinöse Hydrat wenigstens 3 Mal von Filtrum zu nehmen, in destillirtem Wasser zu zertheilen und nach dem Absetzen wieder aufs Filtrum zu bringen. Als Filtrum dazu fand Rieckher sehr zweckmässig den aus Baumwolle gewebten Parchent in einem Porzellanperforattrichter, indem die Flüssigkeit dadurch rasch abrinnt. Zuletzt breitet man das Parchentfiltrum auf einem Bogen Löschpapier aus und streicht den darauf befindlichen Brei mittelst eines Spatels davon ab, um dann sogleich den Honig zu behandeln. Zu 4 Pfund *Landhonig* reicht dieses Hydrat von 50 Grammen Alaun völlig hin, und ob andere Honigarten mehr oder weniger erfordern, ist noch zu ermitteln.

Die Behandlungsweise des Honigs damit besteht dann einfach darin, dass man z. B. 4 Pfund Honig in 8 Pfund reinem Wasser auflöst, der Lösung das Thonerdehydrat von 50 Grammen Alaun tüchtig einrührt, dass Gemisch in bedecktem Kessel 2 Stunden lang im vollen Dampfbade stehen lässt, um das zu Flocken und Klumpen vereinigte Thonerdehydrat durch Papier (gewöhnliche Colatorien oder Spitzbeutel von Flanell sind zeit- und stoffraubend) abfiltrirt, das Filtrat auf einem Wasserbade bis zu $4^1/_2$ Pfund verdunstet, nochmals colirt (wenn nöthig) und noch warm in die reinen und trocknen Standgefässe giesst etc.

Die Pharmacopoea germanica hat weder das specif. Gewicht noch den Punkt, bis zu welchem das Präparat von einer gewissen Menge Honig eingedampft werden soll, angegeben, aber nach Rieckher's Erfahrungen liefern 4 Pfund eines guten Landhonigs immer $4^1/_2$ Pfund eines Mel depuratum, der im Uebrigen die Forderungen der Pharmacopoe etc. erfüllt. Havanna-Honig lieferte in obiger Behandlungsweise ein ebenfalls tadelfreies Präparat, aber andere Honigsorten hat Rieckher nicht angewandt.

Wahrscheinlich enthält ein so gereinigter Honig etwas durch die Säuren des Honigs aufgelöste Thonerde, die aber wohl keinerlei erhebliche Bedeutung haben dürfte.

Saccharum Lactis. Bei einer Sitzung der Pharmac. Gesellschaft zu St. Louis war die Frage aufgestellt worden, ob der *Milchzucker* nicht in den sogenannten Käse-Districten der Vereinigten Staaten von Amerika mit Vortheil gewonnen werden könne, und hat Lemberger in Lebanon (Proceedings of the Americ. Pharm. Association pro 1872 p. 245) in Folge dessen ausgedehnte Nachforschungen darüber angestellt mit dem Resultat, dass man hier und da wohl mal Versuche zur Gewinnung des Milchzuckers gemacht, dieselbe aber nicht rentabel gefunden und daher wieder aufgegeben habe, dass ferner im ganzen Bereiche der Vereinigten Staaten keine Michzucker-Industrie existire und diese auch keine Aussicht auf eine Einführung habe, weil nach der Analyse des Käsefabrikanren Street die Milch der Kühe z. B. auf dem Elisabeth-Farm in Procenten

Butter	0,300	Milchzucker	4,390
Casein	4,840	Phosphorsauren Kalk	0,231
Talkerde	0,042	Chlorkalium	0,104
Eisen	0,047	Kohlensaures Natron	0,066
Wasser	87,300	Andere Natronsalze	

enthalte und von den 4.39 Proc. Milchzucker derselben 1,5 in den Käse übergingen, folglich 2,89 in der Molke blieben, welche derselben einen grössern Nahrungswerth für Kälber ertheilten, als wenn man sie daraus abscheiden wollte.

Glycerinum. Im Handel ist bisher häufig ein *Glycerin* aus einer Fabrik von Sarg als ausgezeichnet schön und rein bezeichnet und schon mehrseitig anerkannt worden. Aus einer Mittheilung von F. Nitsche (Polyt. Journ. CCIX, 145 und Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 1114) darüber erfahren wir nun die Fabrikstätte, die Bereitungsweise, die davon abhängige Vorzüglichkeit etc. dieses Glycerins.

Die Fabrik existirt in Liesing bei Wien, führt die Firma F. A. Sarg's Sohn et C., beschäftigt sich mit der Fabrikation von den sogen. Milly-Kerzen und Seifen, gewinnt also das Glycerin als ein höchst wichtiges Nebenproduct aus dem bearbeiteten Fett, und Nitsche, Chemiker in dieser Fabrik, gibt darüber Folgendes an:

„Die einzig gebräuchliche und einzig rationelle Methode zur Darstellung des Glycerins ist die Verseifung der neutralen Fette auf irgend eine der in der Stearinfabrikation zur Anwendung kommenden Arten, und ist es namentlich die Zerlegung des Fetts durch hoch gespannten Dampf (Jahresb. für 1854 S. 175) in sogenannten Autoclaven, welche die grösste und qualitativ auch beste Ausbeute an Glycerin liefert. Diejenigen Fabriken, welche die fetten Säuren durch die sogenannte saure Verseifung ge-

winnen, müssen auf einen Theil des Glycerins verzichten, da durch die Schwefelsäure eine partielle Zerstörung und gleichzeitig eine intensive Bräunung des zurückbleibenden Glycerins bewirkt wird.

Nach der Zerlegung des Fetts sondern sich die fetten Säuren wegen ihres geringen specifischen Gewichts von dem Glycerin, welches bis zu einem gewissen Concentrationsgrade eingedampft und dann den entsprechenden Raffinationsoperationen unterworfen wird. Diese sind für die schliessliche Qualität des Glycerins natürlich massgebend. Das letzte, aber auch wirklich erreichbare Ziel in dieser Hinsicht ist ein absolut farb- und geruchloses, von jedem Nebengeschmacke freies und dabei chemisch reines Product.

Die Fabrikationsmethode, welche Sarg befolgt, bringt es mit sich, dass sein 28 und 25grädiges Glycerin ebenfalls frei von festen Bestandtheilen, so wie auch von Acrolein und von Buttersäure ist. Alles Glycerin von Sarg ist nach vorhergeganger Entkalkung wiederholt durch Knochenkohle filtrirt, auf deren Reinhaltung die grösste Sorgfalt verwendet wird. Das alte Raffinat (purum album) mit 25 und 28° B. verkaufte Glycerin wurde 1 Mal, das chemisch reine (dest. chem. purum) von 30° B. aber 2 Mal und unter Umständen auch öfter destillirt.

Eine Eigenschaft des Glycerins, welche als solche kaum und in ihrer Verwerthung noch gar nicht bekannt ist, obwohl darauf die denkbar einfachste und doch zugleich vollkommenste Methode der Reinigung des Glycerins beruht, ist die Fähigkeit desselben, unter gewissen Bedingungen zu krystallisiren, und dabei alle wie immer genannten Unreinigkeiten in den Mutterlaugen zu concentriren und auszuscheiden, in ähnlich ausgesprochener Weise, wie Tyndall („das Wasser". Leipzig 1873 bei Brockhaus) es beim Gefrieren des Wassers beobachtete. Im Jahre 1867 wurden bei einer für England bestimmten Glycerinsendung des F. A. Sarg zuerst Glycerin-Krystalle beobachtet, indem man nämlich den ganzen Inhalt eines mit Glycerin gefüllten Fasses fast gefroren fand (Jahresb. für 1867 S. 313). Seitdem wollten Einzelne auf verschiedenen Wegen Glycerinkrystalle erhalten haben, aber alle desfalsigen Angaben fanden sich bei einer genaueren Untersuchung nicht bestätigt, da es immer nur das Wasser war, welches sich in Gestalt von Eis daraus abgeschieden hatte. Indess hat Prof. Kraut (Jahresb. für 1871 S. 326) in Hannover schon im Jahr 1870 als Resultat mehrjähriger Laboratoriums-Studien eine Methode gefunden, Glycerin in beliebigen Qualitäten und Quantitäten krystallisiren zu lassen, und er überliess dieselbe mit allen Prioritätsrechten an die Herren F. A. Sarg's Sohn et C., welche darauf in Oesterreich, England und Russland ein Patent erwarben und dieselbe auch im Grossen ausübten. Die Krystallisation erfolgt in Blechgefässen, welche das Ablösen der Krystalle leicht gestatten. Diese werden in einer Centrifuge (von 200 Umdrehungen in 15 Minuten Schleuderzeit) von der anhaftenden Mutterlauge

befreit und nachdem sie trocken geworden sind, geschmolzen. Bei einem rohem Glycerin ist eine nochmalige Krystallisirung erforderlich. Die *Glycerinkrystalle* sind monoklin, absolut farblos, von vollkommen rein süssem Geschmack, sehr stark lichtbrechend und schmelzen bei + 20° zu weissem, flüssigen Glycerin von 30½ B., welches seiner Reinheit wegen einst als Medicinal-Glycerin eine Rolle spielen dürfte.

Für das Ergebniss jener Reinigungsmethode ist die Temperatur in so fern maassgebend, als bei mehr als +2° die Mutterlaugen über 30 Procent des angewandten Glycerins ausmachen. Die Rentabilität des Verfahrens kann daher durch Winter, wie der von 1872—1873, wohl in Frage gestellt werden. Während im Jahr 1871 in der Fabrik von Sarg circa 500 Centner Glycerin durch Krystallisation gereinigt wurden, musste man sich im letzten Winter mehr auf interessante Versuche beschränken, welche allerdings auch zu weiteren Verbesserungen führten.“

Um nun factisch darzulegen, dass die Fabrikate von Sarg den bereits erhaltenen Ruf, alle die Eigenschaften wirklich zu besitzen, die man vom Glycerin fordern kann, auch völlig rechtfertigen, so hat Nitsche die selbst geprüften Verhältnisse und Reactionen nicht allein von zwei Glycerinsorten von Sarg, *Glycerinum purum album* (a) und Glycerinum chemice purum (b), sondern auch von 2 Sorten *deutscher Provenienz* (c) und (d), und eine Sorte *englischer Provenienz* (e) zur Vergleichung neben einander gestellt:

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Dichtigkeit	28°	30°	$28^{1}/_{2}$°	30°	30°
Farbe	wasserhell	wasserhell	wasserhell	schwach gelb	ziemlich stark gelb
Geschmack	rein süss	rein süss	fettig	rein süss, geringer Nachgeschmak	rein süss
Geruch	keinen	keinen	stark fettig	keinen	keinen
Schwefelsäure . . .	unverändert	unverändert	intensiverer Fettgeruch, schwache Färbung	êtwas tiefer gefärbt	noch tiefer gefärbt
Chlorbarium	desgl.	desgl.	schwache Trübung	keine Reaction	unverändert
Oxals. Ammoniak . .	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Salpeters. Silber . .	desgl.	desgl.	stark opalisirt	langsam tief rothe Färbung	langsam opalisirt
Schwefelammonium	desgl.	desgl.	unverändert	unverändert	unverändert
Molybdäns. Ammon.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Lackmustinctur . . .	desgl.	desgl.	langsam schwache Röthung	desgl.	desgl.
Feste Bestandtheile	0,00319 Proc.	0,000427 Proc.	0,00850 Proc.	0,00169 Proc.	0,00081 Proc.

Die Dichtigkeitsgrade sind nach Beaume angegeben, also 28° = 1,241 und 30° = 1,263 spec. Gewicht bei + 12°,5. Diese Angaben weisen also deutlich aus, was damit beabsichtigt wurde.

Glycerinometer ist eine von A. Metz (Chemisches Centralblatt N. F. XXVII, 1115) in ähnlicher Art, wie der Saccharometer von Balling, construirte Senkwage, an deren Spindel man die Stärke des Glycerins ablesen kann, und zwar bei +17°,5. Da das Glycerin bei seiner Verwendung meist gemessen wird, so ist die Scala, entweder an sich oder neben der Gewichtsscala, auch in der Weise getheilt, dass man daran sogleich ablesen kann, wie viele Grammen wasserfreies Glycerin in 1 Liter des geprüften Glycerins enthalten sind.

In Folge von Mittheilungen, nach welchen ein *Glycerin* in Apotheken bei Visitationen beanstandet worden war, weil es einen geringen Gehalt an Chlorcalcium oder Natron oder Ammoniak besass, oder welches auf eine ammoniakalische Silberlösung reducirend wirkte, und bei dem die Revisoren über die Anforderungen der Pharmacopoea germanica vermeintlich hinausgegangen seyn sollten, sucht Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 234) die Frage zu erörtern, welche Prüfungen ein zulässiges Glycerin nach jener Pharmacopoe und überhaupt, da dieselbe in dieser Beziehung sehr mangelhaft und unzureichend verfasst sey, zur Befriedigung anderseitiger berechtigter Ansprüche bestehen müsse.

Die Pharmacopoe erwähnt namentlich Verunreinigungen mit Chlormetallen, schwefelsauren Salzen, oxalsauren Salzen, Natron und Ammoniak gar nicht und gibt auch nur eine zweifelhafte Reaction auf ein Glycerin an, welches auf der Haut und in Wunden reizend wirkt. Nun zeigen sich aber diese Körper mehr oder weniger sehr gewöhnlich in dem Glycerin, und da nun die Pharmacopoe die völlige Abwesenheit derselben nicht fordert, so kommt es also darauf an, festzustellen, bis zu welchem Grade sie in einem bis zum medicinischen Gebrauch bestimmten Glycerin geduldet werden dürfen und wie man die Grenze des Gehalts zu erforschen hat.

Chlorete hat Hager zuweilen selbst in dem Glycerinum purissimum und stets in dem Glycerinum purum des Handels gefunden, und ist er der Ansicht, dass ein Glycerin, welches mit der doppelten Volummenge Wasser verdünnt, durch salpetersaures Silberoxyd nur eine Opalisirung erfahre und dadurch nur eine minimale Spur von *Chlor* verrathe, zum medicinischen Gebrauch nicht zu beanstanden sey, wohl aber, wenn das verdünnte Glycerin durch salpetersaures Silberoxyd milchig trübe werde, oder gar einen flockigen Niederschlag hervorbringe.

Von *Ammoniak* hat Hager stets Spuren in dem Glycerin gefunden. Es wird erkannt, wenn man dasselbe mit einem gleichen Volum Kalilauge erwärmt, einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstab darüber hält, und wenn sich dann die bekannten Nebel von erzeugtem Salmiak zeigen; sind diesese Nebel nur erst mit Mühe zum Vorschein zu bringen, so betrachtet Hager das Glycerin als zulässig.

Seltener enthält das Glycerin *schwefelsaures Ammoniak* oder ein anderes schwefelsaures Salz. Man reagirt hier zur Entdeckung

auf Schwefelsäure mit Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt, und kann das Glycerin für brauchbar erklärt werden, wenn es damit nur eine Opalisirung hervorbringt, während eine milchige Trübung oder selbst Niederschlag ein Verwerfen rechtfertigen.

In dem auf chemischen Wege gereinigten Glycerin hat Hager häufig *Oxalsäure* gefunden, und er verlangt eine völlige Abwesenheit derselben dadurch zu constatiren, dass man das Glycerin mit Kalkwasser oder einem Gemisch von Chlorcalcium und essigsaurem Natron vermischt, und dass dann innerhalb 5 Minuten noch keine Trübung eintritt.

Spuren von *Natron* zeigen sich häufig im Glycerin und wird dasselbe erkannt, wenn man circa 5 Grammen des Glycerins in einem Tiegel von Platin oder Porcellan verdampfen lässt und einen dabei gewöhnlich zuletzt auftretenden Anflug von Kohle verglimmen lässt; bleibt nun ein Aschenrückstand von nur 0,01 Gramm (von den 5 Grm. Glycerin) und besteht derselbe grösstentheils aus Natron, so erklärt Hager das Glycerin zu medicinischen Zwecken als brauchbar, aber nicht, wenn er mehr beträgt.

Die völlige Verdampfbarkeit des Glycerins hält Hager (Jahresb. für 1871 S. 324) für eine so wesentliche Eigenschaft desselben, dass die Pharmacopoe eine gesetzliche Angabe darüber nicht hätte vergessen sollen.

Die Ursache einer *reizenden Wirkung* des Glycerins in Wunden und auf der Haut hat bekanntlich Hager (Jahresb. f. 1867 S. 312) einem Gehalt an *Oxalsäure* und *Ameisensäure* zugeschrieben, wovon jedoch die erstere in einem *destillirten* Glycerin doch wohl nicht vorkommen kann (Jahresb. f. 1868 S. 324), während Duflos (das. S. 325) sie im letzteren Falle in einem Gehalt an *Acrolein* begründet erkannt hat. Hager erwähnt dieser letzteren sehr wahrscheinlichen Beimischung nicht, sondern er erinnert nur an seine frühere Prüfungsweise auf Oxalsäure und Ameisensäure.

Die *Oxalsäure* soll durch eine Gasentwickelung ohne Färbung erkannt werden, wenn man das Glycerin kalt mit seinem gleichen oder doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt (durch welche nämlich die Oxalsäure zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas gespalten wird).

Die von der Pharmacopoe germanica vorgeschriebene verdunstende Behandlung des Glycerins mit *verdünnter* Schwefelsäure reicht zur Erkennung der Oxalsäure nicht aus, wohl aber lässt sie einen Gehalt an Zucker oder Gummi auffinden, aber durch die Schwärzung nur dann, wenn man das Verdunsten im Wasserbade ausführt, indem auch ein davon freies Glycerin über freiem Feuer sich am Ende der Verdunstung immer schwärzt. Das reine officinelle Glycerin von 1,23 bis 1,25 specif. Gewicht und (Jahresb. f. 1868 S. 322) entsprechend 11 bis 5 Proc. Wassergehalt erhitzt sich wohl mit concentrirter Schwefelsäure, wird aber dabei nicht

geschwärzt, sondern erst dann, wenn man es damit durch künstliche Wärme noch erhitzt.

Die *Ameisensäure* ist darin an Lipyloxyd zu einem Aether gebunden und wird nach der Vorschrift der Pharmacopoe, durch Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniakliquor, allerdings an der dann erfolgenden Ausscheidung von metallischem Silber erkannt, aber es hätte bestimmt bemerkt werden müssen, dass man dabei *keine* Wärme anwenden dürfe, weil beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak auch reines Glycerin metallisches Silber ausscheidet und die Reduction schon bei +50° beginnt.

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) glauben aus dem von der Pharmacopoea germanica an Glycerin gemachten Ansprüchen folgern zu können, dass dieselbe ein *destillirtes Glycerin* verlange, und machen darauf aufmerksam, dass auch ein solches stets Silber reducire, indem es nur darauf ankomme, wie der Versuch mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniakliquor angestellt werde, was die Pharmacopoe durchaus hätte präcisiren müssen. Ausserdem bemerken sie, dass man in jedem Glycerin bei einer genauen Prüfung wenigstens Spuren von Kalk und Chlor finden werde. Im Uebrigen erklären sie sich mit den Angaben von Hager in seinem „Commentar" zur genannten Pharmacopoe einverstanden.

Pinguedines. Fette.

Stearinsäure. Die im vorigen Jahresberichte S. 405 nach Hock mitgetheilte Prüfung der Stearinsäure und besonders der daraus fabricirten Kerzen ist von Donath (Polyt. Journ. CCVIII, 395) zu umständlich und daher die folgende einfachere empfehlenswerther:

Man kocht etwa 6 Grammen davon mit 200 bis 300 Cub.-Centim. einer Kalilauge von 1,15 spec. Gewicht ½ Stunde lang und setzt dann Chlorcalcium bis zur völligen Ausfällung hinzu. Ist der Gehalt an Paraffin gross, so fügt man auch ein wenig kohlensaures Natron zu, wodurch der Niederschlag pulveriger und leichter abfiltrirbar wird. Der Niederschlag ist nun ein Gemisch von stearinsaurem Kalk und allem vorhandenen Paraffin. Derselbe wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, bei +100° getrocknet, zerrieben (was leicht erfolgt), nun mit Petroleumäther ausgezogen und die Auszüge verdunstet, wobei sie alles vorhandene Paraffin rein zurücklassen.

Elainsäure. Zur Erzielung einer reinen *Elainsäure*, namentlich um damit das S. 296 dieses Berichts besprochene „Hydrargyrum elainicum" herzustellen, geben F... und H... (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 97) das folgende Verfahren an:

Man verseift eine beliebige Menge von Mandelöl in der Art, dass man sich über die völlige Verseifung versichert, was durch

starken Alkohol leicht zu erkennen ist, welcher die Seife leicht, aber das unverseifte Oel nicht auflöst. Dann zersetzt man die Seife durch Weinsäure, befreit die sich ausscheidende Elainsäure durch Waschen mit Wasser sorgfältig von dem erzeugten Weinstein, und behandelt sie auf einem Wasserbade mit ihrer halben Gewichtsmenge eines fein präparirten Bleioxyds einige Stunden lang. Die dabei erzeugte Bleioxydseife wird nach dem Erkalten mehrere Male nach einander mit ihrer dreifachen Volummenge Aether behandelt und die Auflösung darin jedesmal nach dem Absetzen des Rückstandes ab- und zu einander gegossen. Der gesammte Aetherauszug wird nun mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wobei sich Chlorblei abscheidet und eine Lösung der Elainsäure in Aether erhalten wird, welche letztere nach dem Entfernen des Chlorbleis mit Wasser gewaschen und dann durch Destillation von Aether befreit eine Elainsäure $= HO + C^{36}H^{66}O^{3}$ liefert, die noch etwas mit einer Oxyelainsäure verunreinigt ist, von der sie noch dadurch befreit werden muss, dass man sie mit Ammoniakliquor schüttelnd sättigt, dann mit Chlorbarium ausfällt, das sich dabei abscheidende Gemisch von elainsaurem und oxyelainsaurem Baryt abfiltrirt, trocknet und mit Alkohol auskocht, der von dem oxyelainsauren Baryt keine Spur auflöst, aber den elainsauren Baryt aufnimmt und denselben nach dem Abfiltriren beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Endlich wird dieser elainsaure Baryt durch eine Lösung von Weinsäure in siedendem Wasser zersetzt und die dabei wieder abgeschiedene Elainsäure mit Wasser gewaschen. Bei dem Zersetzen des Barytsalzes und bei dem Waschen der Elainsäure muss der Zutritt der Luft und eine $+65°$ übersteigende Temperatur möglichst vermieden werden, um die leicht oxydirbare Säure unverändert zu erhalten.

Die so dargestellte Elainsäure ist fast farblos, etwas dünnflüssiger wie das Mandelöl selbst, löst sowohl Quecksilberoxyd als auch Morphin leicht auf, und die Lösung mit 5 Procent Quecksilberoxyd bleibt ungefärbt, bekommt aber mit 10 bis 20 Procent von dem Oxyd die Farbe des Leinöls, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt.

F. und H. empfehlen das theure Mandelöl dazu, weil es weniger verfälscht wird als andere fette Oele (man kann auch wohl noch hinzufügen: weil es eine grössere Ausbeute gibt, da es ja fast nur Elain ist und nur wenig starre Fette enthält).

Sevum bovinum. Ein hochgelber und durch diese Farbe verdächtiger *Rindstalg* ist von Leiner (Archiv der Pharmacie CCII, 264), der dasselbe jedoch *Rindsschmalz* nennt, untersucht und durch Orlean gefärbt, aber sonst richtig befunden worden. Der nicht darin gelöste Theil des Orleans konnte auf dem Grunde des Fetts in Gestalt von kleinen Bröckchen erkannt, herausgezogen und dann als Orlean constatirt werden. Mit dem Orlean hatte man also, wie Leiner sagt, nur die Farbe erhöhen wollen. — Wenn man auch Butter mit Orlean schöner gelb als sie ist zu

färben pflegt, so verlangt man doch wohl vom Rindsfett, dass es so farblos sey wie möglich, und die Veranlassung zu obiger Färbung erscheint danach fraglich.

Axungia Porci. Das sogenannte *Hamburger Stadtschmalz* des Handels hat Ap. Pusch in Dessau (Pharmac. Central-Anzeiger pro 1873 S. 41) mit 20 Procent des feinen Pulvers von Speckstein verfälscht befunden. Zur Nachweisung löst er das Schmalz in dem fünffachen Volum Aether, wobei jener Speckstein zurückbleibt, in welcher Art aber auch andere Beimischungen als Thon, Kreide, Gyps, Schwerspath, zerriebene Kartoffeln etc. erkannt werden können, da diese Substanzen ebenfalls in Aether unlöslich sind.

Cera. Zur Entscheidung der Frage, ob sich das *japanische Wachs* zu pharmaceutischen Präparaten besser eigne wie *Bienenwachs*, hat Close (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association. Philadelphia 1873 p. 223) zunächst den Schmelzpunkt beider Wachsarten bestimmt, dann mit beiden einfaches Cerat nach gleichen Verhältnissen bereitet, um dasselbe dann mit einander zu vergleichen.

Den Schmelzpunkt des weissen Bienenwachses fand er $=+67°,78$ und es erstarrte dann wieder bei $+65°,56$, dagegen schmolz das japanische Wachs bei $+52°,22$ und erstarrte erst wieder bei $+43°,33$.

Das mit dem weissen Bienenwachs bereitete Cerat schmolz bei $+58°,89$ und erstarrte bei $+55°,56$, wogegen das Cerat mit japanischem Wachs schon bei $+50°$ schmolz und bei $+36°,67$ wieder erstarrte.

Daraus folgert er ganz richtig, dass das japanische Wachs keine wahre Wachsart sey, sondern dem Stearin ähnlicher wäre als dem eigentlichen Wachs (bekanntlich ist das japanische Wachs ja auch nur Palmitin), dass es sich aber plastischer, wie Stearin, aber nicht so plastisch wie weisses oder gelbes Bienenwachs verhalte.

Ueberhaupt schliesst er aus seinen Erfahrungen, dass das japanische Wachs, wenn es auch nicht so reizend wirke wie Bienenwachs, doch gar keine Vorzüge zu pharmaceutischen Präparaten gewähre.

Oleum Lini. Das *Leinöl* soll nach Morell (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 337) nicht selten und namentlich da, wo man es zur Bereitung der Buchdruckerschwärze anzuwenden beabsichtigt, bis zu dem Grade mit einem *Codöl* genannten hellem Thran (Leberthran von Gadus Morrhua?) verfälscht werden, dass man nicht im Stande ist, diese Beimischung weder durch das Ansehen noch durch den Geruch zu erkennen. Um dieselbe aber dennoch leicht zu constatiren, soll man 10 Gewichtstheile des verdächtigen Leinöls in einer Proberöhre mit 3 Theilen roher

Salpetersäure tüchtig durch einander rühren und das Gemisch zur Wiederabscheidung des Oels von der Säure ruhig stellen.

War das Leinöl *rein*, so verwandelt es seine Farbe bei dem Umrühren mit der Säure in Meergrün und darauf in schmutzig Grüngelb, während die dann abgeschiedene Säure hellgelb erscheint; war es aber mit dem Codöl *verfälscht*, so zeigt das sich abscheidende Oel nach längerem Stehen eine dunkelbraune bis schwarzbraune, und die darunter angesammelte Säure eine hellorange oder orange- bis dunkelgelbe Farbe, je nach der Menge des Codöls, und zwar, wenn dieses auch nur 3 Proc. vom Leinöl beträgt, noch deutlich unterscheidbar.

Oleum jecoris Aselli ferratum. Auf Veranlassung von Prof. Lebert versuchte Müller (Archiv der Pharmacie CCIII, 534) einen zweckmässigeren eisenhaltigen Leberthran, als bisher bekannt, herzustellen. Zunächst brachte er 1 Theil sublimirtes Eisenchlorid in 100 Theile Leberthran; dasselbe löste sich leicht darin auf, aber die Lösung bekam eine dunkel violette und fast schwarze Farbe und widriges Ansehen, so dass davon abgestanden wurde. Nun versuchte Müller trocknes *benzoësaures Eisenoxyd* darin aufzulösen und dieses gelang zur vollen Zufriedenheit, nur muss man das benzoësaure Eisenoxyd mit selbst aus Benzoë bereiteter Benzoësäure dargestellt haben, weil das käufliche Salz stets nach Harn riecht und dem Präparat einen widrigen Geruch und Geschmack ertheilt (wahrscheinlich weil man dazu die Benzoësäure aus Pferde- oder Kuhharn verwendet).

Verreibt man demnach 1 Theil des reinen benzoësauren Eisenoxyds mit 100 Theilen eines weissen Leberthrans, lässt die Mischung unter häufigem Durchschütteln einige Tage stehen und filtrirt, so hat man ein schön klares, gelblich braunes Präparat, welches nahe 1 Procent benzoësaures Eisenoxyd enthält, und welches von den Patienten gut vertragen wird.

b. Einatomige Alkohole.

Weingährung. Schnetzler (Chem. Centralbl. 3 F. IV, 4) hat ausgepresste und filtrirte Säfte verschiedener Früchte unter Zutritt und unter Abschluss der Luft, in höherer und in niedriger Temperatur mit verschiedenen Substanzen versetzt gähren gelassen und aus den Resultaten folgende Schlüsse gezogen:

Die Alkoholgährung wird durch die lebenden Zellen von *Saccharomycetes* bewirkt, welche sich in der Hefe finden. Es gibt jedoch Fälle, worin *Mucor*, *Aspergillus* und *Penicillium* eine Gasentwickelung ohne Gährung hervorrufen, wenn sie sich in derselben Flüssigkeit befinden.

Die Zellen von Saccharomycetes widerstehen einer längere Zeit einwirkenden Siedhitze nicht. Schimmel kann eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung einer gährungsfähigen Flüssigkeit bewirken, ohne dass eine Gasentwickelung dabei statt-

findet. Gleiche Quantitäten von antiseptischen Substanzen (z. B. Phenol) können in einer gährungsfähigen Flüssigkeit verschiedene Wirkungen hervorbringen, je nachdem sich die Pilze in der Flüssigkeit im Zustande der Ruhe oder der vollen Vegetation befinden. Schimmel verhindert oft die Bildung von Saccharomycetes und umgekehrt. Durch Kälte wird die Klärung und die Reife des Weins beschleunigt.

Zerquetschte Hefe bewirkt, wenn sie noch einige lebende Zellen enthält, niemals so rasch die Gährung als frische.

In einem ungekochten *Himbeersafte* entwickeln sich bei Berührung mit der Luft die Gährungspilze (Saccharomycetes) vor den Schimmelpilzen. In demselben Safte tritt, nachdem er gekocht ist, bei Berührung mit der Luft keine Gährung ein, aber es entstehen Schimmelpilze. Verschliesst man das Fass, welches den ausgekochten Saft enthält, mit einem Baumwollpfropfen, so tritt weder Gährung noch Schimmelbildung ein.

Unter der Ueberschrift „Betrachtungen über die Wirkungsweise der ungeformten Fermente“ hat ferner Hüfner in der physiologischen Gesellschaft zu Leipzig einen interessanten Vortrag gehalten und diesen in dem „Chem. Centralbl. 3 F. IV, 440—448 und 459—462“ abdrucken lassen. Refer. kann hier nur darauf hinweisen.

Essigsäure-Gährung. Aus den darüber von Knieriem und Meyer (Chem. Centralbl. 3 F. IV, 666) angestellten Versuchen ziehen dieselben folgende Schlüsse:

Die Gegenwart von *Mycoderma aceti* ist bei der Essigbildung aus alkoholischen Flüssigkeiten nach unseren jetzigen Erfahrungen unumgänglich nothwendig.

Die Wirkung des Mycoderma aceti ist höchst wahrscheinlich eine physiologische, d. h. die Essigbildung ist eng mit dem Gesammtstoffwechsel der Pflanze verknüpft.

Das Mycoderma aceti ist gegen den raschen Wechsel in dem Säuregehalte der gährenden Flüssigkeit sehr empfindlich, weshalb sich für die Praxis der Essigbereitung die schon vielfach angewandte Methode sehr empfiehlt, den gährenden Essig immer in einer continuirlichen Reihenfolge des Säuregehalts durch die verschiedenen Fässer laufen zu lassen.

Die Essigbildung geht auch ganz ohne organische stickstoffhaltige Nahrung von Statten, doch verläuft dieselbe viel rascher, wenn hoch organisirte stickstoffhaltige organische Substanzen, vermuthlich in erster Linie Proteinkörper, zugegen sind, weil diese ein üppiges Wachsthum des Essigpilzes begünstigen.

Bei einer Temperatur, welche unter +18° liegt, gedeiht das Mycoderma aceti sehr spärlich, und dem entsprechend geht die Säuerung bei dieser Temperatur sehr langsam vor sich.

Das Mycoderma aceti ist allem Anscheine nach eine Bacterien-Art, die sich durch Quertheilung vermehrt und einen unbeweglichen und einen beweglichen Zustand zeigt. Mit dem beweglichen Zustande ist eine rapide Säuerung der Flüssigkeit verbunden.

Ozonhaltige Luft oxydirt den Alkohol nicht zu Essigsäure.

Im Allgemeinen würden diese Resultate mit denen von Pasteur übereinstimmen, aber sie gehen in so fern über die von demselben hinaus, dass sie die Essiggährung ihrer Ursache nach in allen Stücken als der alkoholischen Gährung analog auffassen.

Hefe. Um dieselbe in einen haltbaren Zustand zu versetzen, haben sich Jeverson und Boldt (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 244) ein Verfahren patentiren lassen, welches durch Austrocknen im luftverdünnten Raume seine Eigenthümlichkeit besitzt.

Die rohe Hefe wird nämlich mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen, der grösste Theil des eingeschlossenen Wassers daraus abgepresst und durch Ausschleudern auf der Centralfuge entfernt, dann in einen Apparat gebracht, wórin ein luftleerer oder doch sehr luftverdünnter Raum erzeugt werden kann, und in welchen man daneben ein Gefäss mit einer stark Wasser anziehenden Substanz, wie z. B. Chlorcalcium einsetzt, welche das Wasser aufnimmt, welches in dem Raume die Hefe bei geringem Wärmegrade abgibt. Darauf wird die Hefe noch einem Luftstrom ausgesetzt, welcher je nach der herrschenden Temperatur und sonstigen Umständen aus gewöhnlicher oder getrockneter Luft oder Kohlensäure hervorgebracht werden kann.

Auf diese etwas umständliche Weise wird die Hefe in Gestalt eines sehr trocknen Pulvers erhalten, welches hermetisch in Gläser oder Büchsen eingeschlossen mehrere Monate haltbar, verwendbar und versendbar bleibt. Rührt man es mit Wasser von 20 bis 30° zu einem dünnen Brei an, so ist dieser eben so wirksam wie frische Hefe.

Ueber die botanische Natur von Mucor Mucedo und dessen die Weingährung hervorrufende Wirkung ist von A. Fitz (Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 48) eine Reihe von Versuchen angestellt und deren Ergebnisse mitgetheilt worden.

1. ***Aethyl-Alkohol. Prüfung auf Amyl-Alkohol*** (Fuselöl). Gleichwie Hager (Jahresb. für 1870) hat auch Böttger (Buchn. N. Repert. XXII, 118) die Ermittelung von Fuselöl in Aethyl-Alkohol von Bouvier, nach welcher ein Stückchen Jodkalium durch das etwa vorhandene Fuselöl eine hellgelbe Farbe hervorrufen soll, nicht entscheidend befunden, und er leitet sie, wenn sie entsteht, vielmehr von dem Gehalt einer Säure, z. B. Essigsäure oder Buttersäure oder Valeriansäure, in dem Aethyl-Alkohol ab.

Aether sulphuricus. Nach den Versuchen von Schützenberger (Annal. der Chem. u. Pharmac. CLXVII, 86) kann sich der *Schwefeläther* mit Brom direct und ohne Wasserstoff-Auswechselung vereinigen und damit einen interessanten nach der Formel $C^4H^{10}O+3Br$ zusammengesetzten Körper erzeugen, welchen er

Aetherbromid genannt hat. Dasselbe erzeugt sich, wenn man 1 Theil wasserfreien Aether unter angemessener Abkühlung vorsichtig mit 2 Theilen reinem Brom vermischt. Es entsteht dabei sogleich eine klare rothe Lösung, aus der sich wenige Minuten nachher ein granatrother ölförmiger Körper in reichlicher Menge ausscheidet, mit Zurücklassung einer fast farblosen Schicht von Aether. Der ölförmige Körper ist nun das Aetherbromid, welches noch etwas Aether enthält und zur Entfernung desselben wird es in einer Kältemischung bis unter 0° abgekühlt, wobei es zu schönen, in der Farbe der Chromsäure ähnlichen, blättrigen Krystallen erstarrt, aus denen man sogleich in niedriger Temperatur zwischen Papier den Aether abpresst.

Das so erhaltene Aetherbromid ist roth, krystallinisch, schmilzt bei +22° und erstarrt wieder beim Erkalten, aber der geringste Gehalt an Aether erniedrigt den Schmelzpunkt so, dass es dann bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. An feuchter Luft ist es zerfliesslich. Es riecht stark und reizend, aber weit weniger, wie Brom selbst. Unter gewöhnlichem Druck dunstet kein Brom davon weg. Wasser zersetzt es in Aether und Brom. Kali erzeugt damit Bromkalium und bromsaures Kali unter Abscheidung des Aethers. Beim Aufbewahren zersetzt es sich und wird dabei unter Entwickelung von Bromwasserstoff flüssig. Bei +70 bis 80° entwickelt es viel Bromwasserstoff. In einem zugeschmolzenen Rohr entfärbt es sich bei +100° vollständig, indem es sich in 2 Schichten theilt, deren obere etwa $^1/_{20}$ von der unteren beträgt und eine Lösung von Bromwasserstoff in Wasser ist, und wovon die untere ausser Aethylbromür auch Bromal und einen Körper von der Formel $C^8H^{10}Br^3O^1$ enthält.

Auf einen Gehalt an Alkohol kann der Schwefeläther nach Bullot (vrgl. „Chloretum hydrargyricum“ S. 291 d. B.) auch mit Rosanilin geprüft werden, welche Anilinfarbe sich nicht in Aether löst, aber wohl, wenn er alkoholhaltig ist, mit rother Farbe.

Aether aceticus. Eine von der Firma J. D. Riedel in Berlin bezogene Portion *Essigäther* fand Schacht (Archiv d. Pharm. CCII, 99) ganz richtig beschaffen. Sie war völlig neutral, hatte bei +17° ein spec. Gewicht von 0,904, bestand auch die von der Pharmacopoe geforderte Wasserprobe und zeigte auch keinen Geruch nach Buttersäure.

Chloralum. Die Fabrikation des *Chlorals* und des *Chloralhydrats* im Grossen, sowie die Verwerthung der Nebenproducte dabei ist aphoristisch von Detsènyi (Polyt. Centralblatt N. F. XXVII, 446) beschrieben worden. Wenn man darin liest, dass einige Fabriken ununterbrochen fortarbeiten und *täglich* bis zu 500 Pfund erzielen, wie z. B. die Fabrik auf Actien in Berlin, so sollte man kaum denken, dass solche Massen consumirt werden könnten.

Die Fabrikation zerfällt in 2 Hauptoperationen, deren *erste* die Behandlung des Alkohols mit Chlor und deren *zweite* die Behandlung des Chlorirungsproducts zu Chloral etc. zum Zweck hat. Was die erstere anbetrifft, so sind die colossalen Vorrichtungen dazu im Holzschnitt vorgestellt und kurz der Operationsgang erörtert. Da man in Apotheken keine solche grossartigen Processe unternimmt, und das Theoretische darüber sowie auch die Darstellung im Kleinen in den vorhergehenden Jahresberichten wiederholt und ausführlich berichtet worden ist, so will ich aus diesem Theil nur ein Paar Bemerkungen hervorheben.

Wesentlich ist, dass man dazu einen mindestens 96procentigen Alkohol verwendet, und das Einleiten des aus Salzsäure durch Braunstein entwickelten und mit Wasser gewaschenen Chlorgases ununterbrochen Tag und Nacht 12 bis 14 Tage lang fortsetzt, bis das Alkohol-Liquidum sich auf +60 bis 75° erwärmt hät und ein spec. Gewicht von 1,397 (41° B.) angenommen hat. In der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin gewinnt man z. B. aus 40 in einem Raum aufgestellten grossen und ununterbrochen fortarbeitenden Chlorirungs-Vorkehrungen täglich 3 Ballons fertiges Chlorirungsproduct, mit dem dann die zweite Hauptoperation vorgenommen wird.

Zu dieser Operation gehören 300 bis 400 Pfund fassende inwendig verbleite kupferne Blasen; man bringt eine angemessene Menge von dem Product hinein, setzt eine demselben gleiche Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure in kleineren Portionen hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Hierbei ist die Blase mit einem hoch aufsteigenden Kühlrohr versehen, durch welches eine bedeutende Menge Salzsäuregas weggeht, während das mitfolgende Chloral sich darin condensirt und wieder zurückfliesst. Bekanntlich ist das Endproduct der Chlorirung des Alkohols stets Chloralalkoholat $=C^4H^2Cl^3O^2+C^4H^{12}O^2$ (Jahresb. f. 1870 S. 416), und gibt Detsènyi nur kurz an, dass dasselbe durch jene Behandlung gänzlich zerstört werde und freies flüssiges Chloral $=C^4H^2Cl^3O^2$ zum Vorschein komme. Der daraus entfernte Alkohol dürfte aber wohl nur von der Schwefelsäure aufgenommen werden.

Das Erhitzen mit der Schwefelsäure wird so lange fortgesetzt, als noch Salzsäuregas aus dem Kühlrohr weggeht, wozu bei 150 Pfund Chloral 7 bis 8 Stunden erforderlich sind. Dann wird das Kühlrohr entfernt und mit aufgesetztem Helm und eingesenktem Thermometer das flüssige Chloral von der Schwefelsäure abdestillirt. Die Flüssigkeit fängt bei +95 bis 96° an zu sieden, und wenn das Thermometer auf +100° gestiegen ist, so wird die Destillation unterbrochen, weil dann schon alles Chloral übergegangen ist. Das so erhaltene Chloral wird nun mit geschlämmter Kreide behandelt, um adhärirende Salzsäure zu neutralisiren, darauf aus 150 bis 180 Pfund fassenden und inwendig ebenfalls verbleiten kupfernen Blasen mit einem eingesetzten empfindlichen Thermometer rectificirt und das übergehende Chloral zu 4 Pfunden in Glaskolben aufgefangen, einer jeden dieser Portion zur

Verwandlung in Chloralhydrat sofort $5^1/_2$ Loth destillirtes Wasser zugefügt und damit gehörig durchgeschüttelt. Zum Krystallisiren giesst man die Mischung vor dem Erstarren in eine zu $^1/_3$ mit Chloroform gefüllte Kruke, oder man giesst sie auf grosse flache Porcellanschalen, worauf sie innerhalb $^1/_2$ Stunde zu den platten krystallinischen Kuchen erstarrt, welche besonders nach Amerika verlangt werden, und zu welcher Versendung man die grossen Kuchen in kleinere Stücke zerschlägt und diese in irdene Kruken verpackt.

Die Krystallisation mit dem Chloroform dauert dagegen mindestens 8 Tage. Die Krystalle werden dann auf Centrifugen von anhaftender Mutterlauge befreit und in dazu eingerichteten durch Dampfleitung erwärmten Schränken getrocknet. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge kann immer als Chloroform zu neuen Krystallisationen verwendet werden.

Eine besondere Rolle spielen dabei auch die *Nebenproducte*. In riesigen Massen wird dabei, wie leicht einzusehen, eine Lösung vom *Manganchlorür* in den Entwickelungsgefässen für das Chlorgas erhalten; leider findet diese Flüssigkeit so wenig technische Verwendung, dass in der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin einmal 8000 Ballons, die sich davon innerhalb 2 Jahren angesammelt hatten, unbenutzt weggegossen werden mussten.

Die zur Behandlung des Chlorirungsproducts angewandte *Schwefelsäure* wird an andere technische Anstalten, z. B. Sodawasser-Fabriken, zu einem billigen Preise verkauft, um angewandt zu werden, wo die Verunreinigungen nicht schaden.

Interessanter und wichtiger sowohl für Chemiker als auch für Pharmaceuten ist aber die Flüssigkeit, welche sich bei dem Einleiten des Chlors in den Alkohol von diesem aus verflüchtigt und sich in einer angebrachten Sammelflasche condensirt. Dieselbe wird von wasserhaltiger Salzsäure und darunter abgesondert von einem Gemisch der ätherischen Körper ausgemacht, welche Krämer (Jahresb. f. 1870 S. 413) darin gefunden und zu isoliren gelehrt hat, nämlich Aethylidenchlorid, Aethylenchlorid, Aethylchlorür, Acetylchlorid. Nachdem man die freie Salzsäure darin mit Soda oder Pottasche neutralisirt hat, wird die Flüssigkeit fractionirten Rectificationen unterworfen, um jene Gemengtheile von einander zu trennen (was jedoch viele Schwierigkeiten in Gefolge hat), und sie an Chemiker und an Pharmaceuten zu medicinischen Zwecken abzusetzen.

Grabowsky (Berichte der deutsch-chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 225 und 1070) hat gefunden, dass sich das Chloral mit Schwefelsäure, wenn es durch dieselbe unter anderen Umständen auch nach früheren Erfahrungen in unlösliches Chloral und in Chloralid verwandelt wird, doch auch sehr leicht zu einer eigenthümlichen Verbindung vereinigen kann. Vermischt man nämlich das flüssige Chloral mit rauchender Schwefelsäure, so erstarrt es damit nach kurzer Zeit, bei stark rauchender Schwefelsäure sogleich zu einer festen weissen Masse, welche aus ziemlich grossen

Krystallen besteht, die weder Chloralid noch unlösliches Chloral sind, sondern eine eigenthümliche Verbindung, welche sich bei der Analyse nach der empirischen Formel $C^{16}H^{12}Cl^{12}O^{22}S^{4}$ zusammengesetzt herausstellte und daher als eine Verbindung von 4 Atomen Chloral mit 2 Atomen Wasser und 4 Atomen Schwefelsäure $= 4C^{4}H^{2}Cl^{3}O^{2} + 2HO + 4SO^{3}$ (einfacher $= 2C^{4}H^{2}Cl^{3}O^{2} + HO + 2SO^{3}$) angesehen werden kann.

Kaltes Wasser verändert diese Verbindung nicht, wohl aber warmes Wasser und noch leichter Kalilauge durch Abspaltung der Schwefelsäure und Abscheidung des Chlorals, welches dann je nach den Umständen weiter verwandelt werden kann. Alkohol löst die Verbindung leicht auf und in der Lösung zerfällt dieselbe bald in freie Schwefelsäure und in Chloralalkoholat. Aether löst sie ebenfalls leicht auf und lässt sie dann beim Verdunsten unverändert wieder auskrystallisiren. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung zu 2 über einander gelagerte Schichten, wovon die eine Chloral und die andere Schwefelsäure zu seyn scheint; beim stärkeren Erhitzen wird die Verbindung aber in anderer Art mit Bildung von Salzsäure zersetzt.

Ob das Schwefelsäuremonohydrat $= \dot{H}\ddot{S}$ oder die etwas mehr Wasser enthaltende englische Schwefelsäure, womit das rohe Chlorirungsproduct von Alkohol zur Isolirung des Chlorals behandelt wird, wie noch wieder im Vorhergehenden vorkommt, dieselbe Verbindung mit Chloral erzeugen können, hat Grabowsky nicht angegeben; es scheint dieses jedoch nicht der Fall zu seyn, weil man sie dabei noch nicht bemerkt hat, aber so viel haben wir für unsere Praxis daraus zu entnehmen, dass wir das genannte Chlorirungsproduct nicht mit einer wasserfreie Säure enthaltenden (rauchenden) Schwefelsäure behandeln.

Dagegen hat Grabowsky gefunden, dass Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure von Chloral absorbirt werden, unter Bildung einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche von der vorhin characterisirten verschieden ist, z. B. schon dadurch, dass sie aus Alkohol unverändert krystallisirt, und deren Untersuchung er fortsetzen will.

Chloralum hydratum. Jehn (Archiv der Pharmacie CCIII, 29) hat gefunden, dass sich das *Chloralhydrat* in Berührung mit Pfeffermünzöl sehr bald röthlich und darauf allmälig dunkel kirschroth färbt, und dass es sich dann leicht in Alkohol, Aether und Chloroform auflöst. Durch Sieden wird die Färbung nicht zerstört, und Schwefelsäure-Monohydrat erhöht die Intensität der Farbe, aber durch Chloroform nimmt sie darauf einen mehr dunkel violetten Ton an. Oleum Citri, Bergamottae, Juniperi, Menthae crispae, Rosmarini, Caryophyllorum, Anisi und Foeniculi brachten jene Färbung des Chloralhydrats nicht hervor. Die Ursache der Färbung ist Jehn unbekannt geblieben. — Es ist jedoch klar, dass, wenn sie nicht von einem fremden Körper, sey es in dem Oel oder in dem Chloralhydrat, bedingt ist, und alle

übrigen Oele die Färbung nicht hervorbringen, darin ein bemerkenswerthes Kennzeichen für Pfeffermünzöl und vice versa für Chloralhydrat gefunden seyn würde.

Apotheker **Bernbeck** in Germersheim (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 106) gibt an, dass er das Chloralhydrat aus vielen Bezugsquellen (Berlin, Leipzig, Ludwigshafen und Göttingen) und auch als Expert bei Apotheken-Revisionen in der Rheinpfalz stets sauer reagirend gefunden habe, dass diese saure Reaction von freier Ameisensäure herrühre, welche das Präparat hygroscopisch mache und schliesslich seiner gänzlichen Zersetzung entgegen führe, dass er daher versucht hätte, das käufliche saure Präparat durch Abstumpfen mit kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren mit Schwefelkohlenstoff rein und neutral herzustellen, was aber eben so kostspielig wie zeitraubend sey. In der Meinung nun, dass dieser Fehler beim Chloralhydrat des Handels allgemein vorkomme, aber bei einem so wichtigen Präparat nicht stattfinden dürfe und abgestellt werden müsse, ersucht er den Herausgeber nicht allein um Aufnahme seiner obigen Beobachtungen in die genannte Zeitung, sondern auch um Mithülfe zur Abstellung eines solchen Missstandes.

Diese Mittheilung konnte natürlich nicht verfehlen, nicht allein einerseits zahlreiche Anfragen und Reclamationen von Seiten der Apotheker an die Fabrikanten und Verkäufer des Chloralhydrats, sondern anderseits auch Erwiederungen von Seiten der letzteren hervorzurufen, und so hat sich bereits auch schon die Direction der vormals **Schering**'schen chemischen Fabrik auf Actien in Berlin (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 256) darüber erklärend ausgesprochen:

Dieselbe erkennt **Bernbeck**'s Angabe, dass alles Chloralhydrat sauer reagire, als richtig an, nicht aber die Behauptung, dass die saure Reaction von freier Ameisensäure herrühre, indem diese auch bei der sorgfältigsten Prüfung niemals darin zu erkennen gewesen sey. Sie erklärt ferner, dass dem absolut reinem Chloralhydrat eine schwach saure Reaction als natürliche Eigenschaft beigelegt werden müsse, indem es durch die verschiedensten Reinigungsmethoden, darunter auch die durch Sättigen mit Soda nnd Umkrystallisiren mit Schwefelkohlenstoff, durchaus nicht gelungen wäre, ein völlig neutral reagirendes Chloralhydrat herzustellen, und dass demselben, wenn es je einmal etwas stärker sauer reagire, wie es eigentlich sollte, vielmehr etwas freie Salzsäure, als Ameisensäure, anhänge, was dann durch salpetersaures Silberoxyd leicht zu ermitteln sey.

Endlich so empfiehlt genannte Direction, die in Folge der Angabe von **Bernbeck** auftauchenden Anpreisungen eines „neutralen Chloralhydrats“ nur mit Vorsicht aufzunehmen, weil ein solches nur durch einen Zusatz von Alkali herstellbar sey, und dass ein solcher geschehe, hätten ihr mehrere aus einer süddeutschen Fabrik herstammende Proben genügend ausgewiesen, indem dieselben nicht blos neutral sondern alkalisch reagirt, aber auch

beim Verflüchtigen einen nicht unbedeutenden Rückstand von hohlensauren Natron und Chlornatrium hinterlassen hätten. Zu solchen ungehörigen Verdeckungen will aber die Direction ihre Hand nicht bieten, sondern vielmehr heine Mühe und Kosten sparen, durch Lieferung eines guten und tadelfreien Präparats den Ruf ihrer Fabrik zu bewahren, welchen sie sich bisher zu erfreuen gehabt habe.

Diese Angaben haben sich nun auch schon weiterhin bestätigt, und zwar bei einem Chloralhydrat, welches aus der Fabrik von Saame et C. in Ludwigshafen sowohl dem Apotheker Jassoy in Frankfurt als auch der Firma Teichgräber in Berlin zugekommen war. Der Erstere hatte dasselbe durch Reactionen unrein befunden und seine Versuche zur Bestätigung nebst einer Probe des betreffenden Choralhydrats an Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 137) gesandt. In der Meinung nun, dass ein Präparat in einerlei Fabrik ein Mal unrein und ein anderes Mal rein ausfallen könne, verschaffte sich Hager von der Firma Teichgräber eine ebenfalls aus der Fabrik von Saame herstammende Probe, um beide einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, welche dann zu dem Resultat führte, dass beide gleich beschaffen waren, und dass beide Kali, Ameisensäure und Spuren von Ammoniak enthielten.

Die Löslichkeit beider Proben in Wasser entsprach der Anforderung der Pharmacopoea germanica, aber die Lösung reagirte nicht neutral, sondern alkalisch.

Die Lösung beider in Wasser gab ferner *direct* mit salpetersaurem Silberoxyd eine starke weisse, alsbald schwarz werdende Trübung, dagegen *nach dem Ansäuern* mit Salpetersäure eine weisse Trübung.

Die Lösung beider in Wasser wurde durch das Bohlig'sche Reagens (Sublimatlösung mit einer Spur kohlensaurem Kali) nur sehr schwach getrübt, so wie sie auch ziemlich schnell eine Lösung von übermangansaurem Kali zersetzte.

Beim Verdampfen in einem Platinlöffel hinterliessen beide Proben von Chloralhydrat einen weissen Rückstand, der sich bei anfangender Glühhitze bräunte und nach dem Glühen mit wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst eine Flüssigkeit gab, die mit Alkohol schwefelsaures Kali in Krystallen ausschied, und welcher vor dem Glühen mit Alkohol eine Lösung lieferte, worin Platinchlorid eine Trübung hervorbrachte.

Die Firma Saame et C. muss also das von ihr verbreitete und so beschaffene Chloralhydrat wieder zurücknehmen.

Inzwischen hat sich Hager gleich darauf (am angef. O. S. 203) an diese Firma gewandt und von ihr erfahren, dass man es nur an solche Kunden unter dem Nameu „*Chloralum hydratum neutrale*" abgebe, welche bestimmt eine völlige Neutralität davon verlangten, und dass sie diese allerdings durch Zusatz einer winzigen Menge von Alkalibicarbonat bewirke. Daneben hat Hager

von jener Firma aber auch eine Probe von einem Chloralhydrat zur Beurtheilung erhalten, dessem Namen beim Verkaufe das Wort „neutrale“ nicht zugelegt wird, und welches er in jeder Beziehung rein und auch neutral fand, gleichwie er auch zahlreiche Proben von krystallisirtem Chloralhydrat, welche er seit 1870 untersuchte, eben so neutral fand, wie ein Präparat in harten Krusten von Schering 1870 (Jahresb. für 1870 S. 419 etc.).

Bei dieser Gelegenheit hat Hager auch die Frage zur Entscheidung zu bringen gesucht, ob völlig reinem Choralhydrat wirklich eine schwach saure Reaction auf Lackmus zukomme, oder ob es sich, wie man bekanntlich nach bisherigen Versuchen fordert und dadurch unangenehme Reclamationen provocirt, völlig inactiv auf Lackmus verhalten verhalten müsse, wozu er ein Chloralhydrat in Krusten mit Spuren von reinem Chloral zur Verfügung hatte.

Als Hager dieses Chloralhydrat in Krusten mit Lackmustinctur und dann mit luftfreiem destillirten Wasser übergoss, löste es sich beim Bewegen zu einer *blauen* Flüssigkeit auf, die aber in Verlauf von 1 bis 2 Minuten *blauviolett* und nach 5 bis 8 Minuten, wie durch eine Säure, *roth* geworden war. Dann stellte Hager den Versuch so an, dass ein Stück Chloralhydrat auf dem Grunde einer blauen Lösung von Chloralhydrat in Lackmustinctur und luftfreiem Wasser lagerte: nun ging die Röthung nicht von dem Niveau der Flüssigkeit aus, sondern ringsum von dem ungelösten Stück Choralhydrat am stärksten, woraus Hager ganz richtig folgert, dass die Luft mit den Ursachen der Röthung nichts zu thun habe. Hierauf versetzte er eine rothgewordene Lösung von Chloralhydrat in Lackmustictur und luftfreiem Wasser sehr vorsichtig mit Ammoniakliquor oder mit kohlensanrem Natron, gerade bis die Flüssigkeit wieder blau geworden war; die Röthung trat dann wieder nach vielen Stunden oder rascher beim Erhitzen ein. Endlich so löste Hager ein in grösseren Krystallen angeschossenes Chloralhydrat in 60 oder 90procentigem Alkohol und färbte die Lösung mit Lackmuspapier blau: nun trat eine Röthung der Flüssigkeit kalt nicht auf, wohl aber beim Erhitzen bis zum Kochen.

Aus den Resultaten dieser Versuche zieht nun Hager den Schluss, dass Lackmusblau an und für sich auf Chloralhydrat in wässriger Lösung zersetzend wirke, und dass ein Gehalt an Ammoniak oder fixen Alkali im freien Zustande oder einer alkalischen Salzverbindung in dem Lackmus den säuernden Einfluss auf Chloralhydrat ausübe oder doch auch nicht verhindere.

In weingeistiger Lösung fand Hager die Chloralhydratproben von Schering, Saame, de Haen, Trommsdorff etc. sämmtlich neutral, und findet er daher auch keinen Grund, die Forderung der Pharmacopoea germanica zu tadeln, dass das Chloralhydrat neutral seyn solle, nur verlangt Hager in ihrer Vorschrift die Abänderung, dass sie die Prüfung des Choralhydrats mit Lackmus nicht in einer Lösung desselben mit Wasser,

sondern mit einem 68 bis 69procentigen Spiritus vorzunehmen anordne.

In Folge der von der Direction der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin erlassenen Kritik hat sich Bernbeck (Bunzl. Pharmac. XVIII, 282) durch Erörterungen zu rechtfertigen gesucht, mit denen wir auch einige der Angaben von Hager zu vergleichen haben würden.

Zunächst verwahrt er sich gegen eine etwaige Meinung, dass er bei seiner Mittheilung durch ein Interesse für irgend eine Fabrik geleitet worden sey. Die Behauptung ferner, dass ein reines und richtiges Chloralhydrat neutral und völlig flüchtig sein müsse, hat er auf eine Probe Chloralhydrat gegründet, welche er von dem Vorstande der chemischen Fabrik in Ludwigshafen, Saame, empfangen und völlig neutral und flüchtig befunden hatte, und er hält daher auch jetzt noch die Forderung in der Pharmacopoea germanica für keinen eingebildeten Fehler, wenn dieselbe sagt: „in aqua solutum sit reactionis nullius“. Dass die saure Reaction von Ameisensäure herrühre, hat Bernbeck von den Chemikern der Rummelsburger Fabrik durch Vermittelung der Herren Lampe, Kaufmann et C. in Berlin erfahren. (Soll und muss ein Chloralhydrat neutral reagiren, so würde es ja auch gleichgültig erscheinen, ob eine etwaige saure Reaction von Ameisensäure oder von einer andern Säure herrührt.) Bernbeck behauptet daher auch jetzt noch, dass eine saure Reaction des Chloralhydrats nicht durch kohlensaures Natron *verdeckt* werden dürfe, sondern *vermieden* und bei der Bereitung beseitigt werden müsse, und er behauptet auch jetzt wieder, dass ihm zu dieser Beseitigung das Abstumpfen der Säure am besten mit Natronbicarbonat, Auflösen in Schwefelkohlenstoff, Filtriren und Verdunsten oder Abdestilliren der Lösung zum Krystallisiren den besten Erfolg, d. heisst ein völlig flüchtiges und neutrales Chloralhydrat gegeben habe, und dass es nach dieser Behandlung nur dann sauer reagire, wenn der Trockenraum nicht hinlänglich mit vorher durch Aetzkalk und Kohle gereinigter Luft gespeist werde und überhaupt mit guter Ventilation versehen sey, weil sonst aus den verflüchtigten Spuren von Chloralhydrat saure Producte entständen, welche eingesogen würden und das Präparat wieder sauer machten (Nach Hager's Angaben will es jedoch scheinen, wie wenn die Luft sich gar nicht dabei betheilige, und also nur in der Luft verbreitete Säuren hinzukommen konnten).

Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) untersuchten die Bedeutung der bei dem Chloralhydrat von der Pharmacopoea germanica wegen der Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd gemachten Forderung „ne Argentum chloratum demittat“, und kamen dabei zu der Ansicht, dass nichts dagegen einzuwenden sey, wenn sie so verstanden werden dürfe, dass eine Opalisirung keinen Tadel begründe. Die daran geschlossen allgemeinen Erörterungen sind schon S. 188 dieses Berichts mitgetheilt worden.

Byasson (Compt. rend. LXXV, 1628) hat gefunden, dass sich das Chloralhydrat auch ohne die Mitwirkung von Alkalien in Chloroform und in Ameisensäure spalten kann, wenn man es nämlich in der 5fachen Menge eines syrupförmigen Glycerins auflöst und die Lösung in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage allmälig erhitzt, bis das Glycerin bei +230° stark gefärbt und dick wird. In der Vorlage findet man dann das Chloroform und darüber eine Lösung sowohl von Ameisensäure und Salzsäure, als auch ameisensaurem Allyloxyd und unverändert übergegangenem Chloralhydrat in Wasser. Die Erzeugung des ameisensauren Allyloxyds erklärt sich leicht aus den Erfahrungen von Tollens (Jahresb. für 1871 S. 371).

Schaer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 177) hat aus einer deutschen Droguenhandlung *Chloralalkoholat* für *Chloralhydrat* bekommen und dadurch Veranlassung genommen, einige der zur Unterscheidung dieser beiden Präparate angegebenen und empfohlenen Reactionen auf ihre Leistungen dabei practisch zu prüfen. Das bezogene Präparat war in prachtvollen Prismen krystallisirt, blendend weiss und überhaupt im Ansehen so vorzüglich, dass er keine Veranlassung hatte, die Aufnahme für den medicinischen Gebrauch zu beanstanden, bis eine Lösung davon in Wasser zu machen vorlag und es sich selbst in warmem Wasser nur schwierig lösen wollte.

Die verschiedenen zur Unterscheidung von Chloralhydrat und Chloralalkoholat völlig genügenden Eigenschaften und Reactionen sind in den Jahresberichten für 1870 S. 423—433 und für 1871 S. 354—360 so ausführlich dargelegt worden, dass ich darauf hinweisen kann und hier aus den Angaben darüber von Schaer nur hervorhebe, was derselbe abweichend gefunden zu haben glaubt, nämlich die ungleiche

Löslichkeit der beiden Präparate in *Wasser*. Während wir nach bisherigen Versuchen anzunehmen Grund hatten, dass sich Chloralhydrat in Wasser ungefähr ebenso leicht und rasch wie Rohrzucker, das Chloralalkoholat dagegen langsam erst in 8 Theilen Wasser löse, glaubt Schaer beiden Präparaten eine gleiche, aber ungleich rasche Löslichkeit in Wasser zuerkennen zu sollen, weil er fand, dass sich das Chloralalkoholat in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser völlig auflöste, bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach 45 und bei +50 bis 60° schon in 10 Minuten, während sich das Chloralhydrat bekanntlich sofort in weniger als seiner gleichen Gewichtsmenge kaltem Wasser auflöst. In Folge dessen ist Schaer der Ansicht, dass wenn man die Löslichkeit in Wasser zur Unterscheidung anwenden wolle, nothwendig die Zeit und Temperatur dabei berücksichtigt werden müsse.

Ref. will es dagegen vielmehr scheinen, dass sich bei dem Lösen in Wasser das Chloralalkoholat erst unter Abgabe des Alkohols und Aufnahme von Wasser in Chloralhydrat verwandele und dieses dann die Löslichkeit ausweise. Wäre diese Ansicht

richtig, so würde man eigentlich von einer Löslichkeit des Chloralalkoholats in Wasser gar nicht reden, die ungleich rasche Lösung in Wasser aber doch zur Unterscheidung mit anwenden können. Dies verdient also genauer festgestellt zu werden, z. B. durch einen Versuch, ob man bei dem Verdunsten der Lösung des Chloralalkoholats in Wasser dieses oder nur Chloralhydrat als Rückstand erhält, was sich ja so leicht schon durch das ungleiche Verhalten gegen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht entscheiden lässt, welches auch von Schaer für ein eben so sicheres als expedites Unterscheidungsmittel erklärt wird.

Werthbestimmung des Chloralhydrats. Die wohl bekannte Verwandlung dieses Präparats in Chloroform und Ameisensäure durch Alkalien (Jahresb. für 1869 S. 356) ist zwar schon von Umney, Müller, Mason und Paul (Jahresb. für 1871 S. 252) zur quantitativen Bestimmung des wahren Gehalts an Chloral und dadurch der Reinheit desselben in Anwendung gebracht worden, aber während jene Chemiker dabei die Menge des sich erzeugenden Chloroforms zu ermitteln und sie dann auf Chloralhydrat zu berechnen empfehlen, glauben jetzt Meyer & Hafft er (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin VI, 600) sie durch eine titrirende Bestimmung der dabei sich erzeugenden Ameisensäure mit Normal-Natronlauge so sicher und einfach gemacht zu haben, dass sie jeder mit den zur Alkalimetrie erforderlichen Hülfsmitteln ausgestattete Apotheker in wenig Minuten ausführen könne.

Nach der im citirten Jahresberichte vorgestellten Zersetzungsweise zerfällt jedes Atom Chloralhydrat in 1 Atom Chloroform und in 1 Atom Ameisensäure, und bedarf es daher auch zur Sättigung der letzteren genau 1 At. Natron. Für jedes At. Natron = 387,44 ist mithin 1 Atom Chloral = 2069,17 und daher für 1000 Cub. Centim. Normal-Natronlauge 165,3 Chloralhydrat zu berechnen.

Zu dieser Prüfung muss das vorliegende Chloralhydrat dadurch völlig entwässert werden, dass man es 1 Stunde lang im Exsiccator verweilen lässt, und wendet man davon dann wenigstens 4 Grammen an, weil nur alsdann und wenn man die Ablesung bis auf $^1/_{10}$ C. C. genau auszuführen im Stande ist, die Fehlergrenze unter $^1/_2$ Procent fällt.

Die Verwandlung des Chloralhydrats erfolgt mit Normal-Natronlauge augenblicklich und mit quantitativer Schärfe, mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge dagegen erst beim Erhitzen und dann kaum so vollständig, man wählt daher die erstere für die Prüfung und verfährt bei dieser wie folgt:

Man trägt die genau abgewogene Menge von dem Chloralhydrat in eine genau abgemessene Portion von der Normal-Natronlauge, welche grösser ist, als die Verwandlung erfordert, bestimmt nach der durch Bewegen beförderten Umsetzung den Ueberschuss an Natron titrirend mit Normal-Salzsäure, bringt ihn Abrechnung und berechnet nach der wirklich verbrauchten Volummenge der Normal-Natronlauge den Gehalt an wahren Chloralhydrat auf die

angewandte Portion davon und dann auf Procente, was unter Zugrundlegung der angeführten Factoren, zufolge welcher 1000 Cub. Centim. Normal-Natronlauge 165,5 Chloralhydrat ausweisen, sehr einfach zu vollziehen ist.

Dieses Verfahren ist gleichwohl auch anwendbar, wenn das Chloralhydrat freie Salzsäure enthält, nur muss man dann die davon abgewogene Menge in einer abgemessenen Menge von Wasser lösen, die Lösung in dem Messcylinder bis zur Entsäuerung mit kohlensaurem Kalk schütteln, sedimentiren lassen, genau die Hälfte von der entsäuerten Lösung klar ab- und in eine andere graduirte Röhre einfliessen lassen, um sie darin der Prüfung mit Normal-Natronlauge zu unterwerfen und natürlich das Resultat bei der Berechnung verdoppeln.

Ein ungenannter Ref. dieses Verfahrens E. M. im „Archiv der Pharmacie / CCIII, 66" schlägt vor, obige Prüfung im pharmaceutischen Laboratorium practisch in folgender Art auszuführen:

Man löst 8,28 Grammen Chloralhydrat in wenig Wasser, fügt 60 Cub. Centim. Normal-Natronlauge hinzu, erwärmt zur sicheren Vollendung der sogleich eintretenden Verwandlung gelinde und titrirt darauf den Ueberschuss an Natron mit Normalsäure zurück. Wäre das vorliegende Chloralhydrat nun absolut rein, so hätte man 10 Cub. Centim. Normal-Natronlauge zu viel zugefügt, welchen entsprechend eben so viel Normalsäure zur Herstellung der Neutralität verbraucht worden wäre, und würde daher jeder Cub. Centim. Normalsäure mehr 2 Procent Chloralhydrat weniger entsprechen. Man hat also bei der Berechnung nur die Zahl der Cub. Centim. von der Normalsäure, welche zur Zurücktitrirung des überschüssig zugesetzten Natrons verbraucht wurde, von den angewandten 60 C. C. Normal-Natronlauge abzuziehen und den Rest mit 2 zu multipliciren, um sogleich den Gehalt des Chloralhydrats in Procenten zu erhalten.

2. *Methyl-Alkohol.* Seitdem dieser Alkohol in der letzteren Zeit eine neue bedeutende Verwendung bei der Bereitung der sogenannten Methylfarben gefunden und die Gewinnung desselben aus den Producten der trocknen Destillation von Holz einen entsprechenden Aufschwung genommen hat, ist auch um so mehr die Zeit gekommen, wo man in Besitz einer möglichst einfachen und sicheren Methode seyn muss, um die Güte der fabrikmässig verbreiteten Waare des Handels prüfen zu können, welche niemals reiner Methyl-Alkohol ist und nach Krell (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin VI, 13,10) denselben oft nicht einmal als Hauptbestandtheil enthalten kann. Besonders ist der Methyl-Alkohol darin mit Aceton verunreinigt, und ausserdem zeigen sich darin kleinere Mengen von essigsaurem Methyloxyd und sehr unbedeutendnn Quantitäten von Kohlenwasserstoffen. Es handelt sich nun also um die Ermittelung des wahren Gehalts an Methyl-Alkohol, wozu die gewöhnlich angewandten Prüfungen (Specifisches

Gewicht, Siedepunkt, Verhalten gegen Natronlauge, Kochsalzlösung, Wasser etc.) nach Krell keinen Anhalt geben. Derselbe hat dazu nun ein neues Verfahren ermittelt und mitgetheilt, welches auf der Verwandlung des Methyl-Alkohols in Methyljodür und dessen Bestimmung beruht, welche dann noch eine Correction für das essigsaure Methyloxyd erfahren muss, indem sich dieses bei der Bereitung des Methyljodürs mit betheiligt. Das practische Verfahren gestaltet sich nun wie folgt:

Man schüttet 30 Grammen trocknes Phosphorjodid (PJ^2) in ein Glaskölbchen von etwa 100 Grammen Inhalt und verschliesst dasselbe mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein kleines 5 C. C. fassendes Tropfgefäss und die andere Bohrung ein in einem etwas stumpfen Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient, mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben, als Rückflusskühler und später bei geringer Neigung des Kölbchens zugleich als Abflusskühler. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 C. C. des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur von + 15° und lässt denselben tropfenweise (in 1 Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang in siedendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann gibt man dem Apparat einige Neigung, genügend um das Destillat ausfliessen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen das Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in siedendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so das der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 C. C. und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 C. C. mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise das Wasser zum Ausspülen des Rohres zusetzen. Das in der Vorlage so gesammelte Methyljodür wird mit dem Wasser geschüttelt und hierauf die Quantität desselben bei einer Temperatur von + 15° abgelesen.

Von 5 C. C. absolutem und chemisch reinem Methyl-Alkohol bekam Krell 7,19 C. C. Methyljodür, welche Ausbeute sehr annähernd mit einer theoretischen Berechnung übereinstimmt. Durch Vergleichung der bei den Proben erhaltenen Quantitäten von Methyljodür lässt sich hiernach der Procentgehalt des fraglichen Holzgeistes an wahren Methyl-Alkohol durch einfache Proportion berechnen, oder aber, wenn man den Raum von 7,19 C. C. der Vorlage in 100 Theile getheilt hat, direct ablesen.

Die erwähnte Correction für das vorhandene essigsaure Methyloxyd geschieht auf die Weise, dass man eine bestimmte Menge

des zu prüfenden Holzgeistes mit einer angemessenen Menge von Normal-Natronlauge versetzt, damit etwas erwärmt, die überschüssig zugefügte Natronlauge mit Salzsäure zurücktitrirt und nach der zur Zersetzung des essigsauren Methyloxyds verbrauchten Menge von Natron die Menge dieses Aethers berechnet etc.

Ein absolut analytisch genaues Resultat räumt Krell diesem Verfahren gerade nicht ein, aber er erklärt die danach gemachte Bestimmung doch für technische Zwecke als vollkommen befriedigend.

Chloroformum. Die schon von Dumas und Peligot herrührende und seitdem ohne gründliche Prüfung allgemein in literis verbreitete Angabe, dass sich *das Chloroform* unter gleichen Umständen, wie aus Aethyl-Alkohol, auch aus Methyl-Alkohol erzeuge, ist von Belohoubek (Annal. der Chem. und Pharmac. CLXV, 349) nicht richtig, aber dadurch erklärlich befunden worden, dass der von jenen Chemikern angewandte Methyl-Alkohol, dessen Reindarstellung bekanntlich damals noch nicht erkannte Schwierigkeiten machte, Aethyl-Alkohol enthielt und sich aus diesem nur das erhaltene Chloroform erzeugte.

Zu dieser Untersuchung wurde Belohoubek durch die Nachweisung von Lieben (Jahresb. für 1870 S. 401) veranlasst, dass reiner Methyl-Alkohol, reine Essigsäure etc. bei einer Behandlung mit Jod und Kali kein Jodoform liefern, was aber der Fall ist, wenn man Aethylalkohol, Aldehyd. Aceton etc. in gleicher Weise damit behandelt. Zunächst suchte er daher festzustellen, wie viel Chloroform der Aethyl-Alkohol unter gewissen Umständen liefert, und als er dann 430 Grammen Chlorkalk (dessen activer Chlorgehalt 23,4 Proc. betrug) und 100 Grammen Kalk mit 100 Cub. Centim. eines 88½procentigen Aethyl-Alkohols und 1500 Grammen Wasser in wohlbekannter Art behandelte, bekam er 31 Grammen Chloroform, räumt aber ein, dass bei wiederholten Darstellungen mit Hinzuziehung der chloroformhaltigen Abfälle mehr erzielt werden könne, worauf es aber für den vorliegenden Zweck nicht ankomme.

Als er hierauf 100 Cub. Centim. eines in gewöhnlicher Weise nur mit Kalk gereinigten Methyl-Alkohols in völlig derselben Art behandelte, erhielt er 29 Grammen, also fast eben so viel wahres Chloroform.

Als er nun aber 100 Cub. Centm. eines nach Wöhler's Vorschrift (Jahresb. für 1852 S. 156) aus oxalsaurem Methyloxyd absolut rein dargestellten Methyl-Alkohol in völlig gleicher Weise mit Chlorkalk etc. behandelte und die Operation auch noch einmal, aber mit einem Zusatz von 215 (anstatt 100) Grammen Kalk wiederholte, konnte er unter den Destillationsproducten kein Chloroform, sondern nur unveränderten Methyl-Alkohol auffinden.

Bei einer ähnlichen Behandlung des oxalsauren Methyloxyds mit Chlorkalk etc. erzeugte sich ebenfalls keim Chloroform und eben so wurde auch bei einer destillirenden Behandlung von

essigsaurem Natron und Chlorkalk mit *Wasser* kein Chloroform erhalten, was mit der Erfahrung von Lieben völlig übereinstimmt, nach welcher essigsaure Salze mit Kali und Jod auch kein Jodoform hervorbringen, wogegen kein Zweifel darüber bestehen kann, dass sich bei einer *trocknen Destillation* der essigsauren Salze mit Chlorkalk wirklich Chloroform bildet, weil dabei aus der Essigsäure nothwendig Aceton entsteht, welches nach Lieben mit Kali und Jod reichlich Chloroform liefert, sogleich mit Chlorkalk auch Chloroform erzeugen muss.

Aus diesen Thatsachen folgert Belohoubek nun, dass alle die Körper, welche mit Jod und Kali kein Jodoform erzeugen, wozu der reine Methyl-Alkohol gehört, mit Chlorkalk auch kein Chloroform bilden können, und dass, wenn der Methyl-Alkohol damit doch Chloroform liefert, dasselbe nur aus anderen ihm beigemischten Körpern, namentlich Aethyl-Alkohol, Aceton etc. resultirt.

Oudemans (Annal. der Chem. und Pharm. CLXVI, 75 und 78) hat die Löslichkeit des *Cinchonins* in absolutem Alkohol und in reinem Chloroform, so wie in verschiedenen Gemischen beider Lösungsmittel untersucht und die Differenzen dabei so gross gefunden, dass er darauf eine einfache quantitative

Prüfung des *Chloroforms* auf Alkohol gründet. Er fand nämlich, dass 100 Theile des absoluten Alkohols 0,77 und 100 Theile reines Chloroform nur 0,28 Theile Cinchonin lösen, dagegen Mischungen von

90,9 Th. Alkohol	und 9,1 Th. Chloroform	0,94 Th. Cinchonin
77,6 „ „	„ 22,4 „ „	1,27 „ „
64,9 „ „	„ 35,1 „ „	1,83 „ „
47,7 „ „	„ 52,3 „ „	3,30 „ „
34,9 „ „	„ 65,1 „ „	4,84 „ „
27,4 „ „	„ 72,6 „ „	5,67 „ „
22,8 „ „	„ 77,2 „ „	5,88 „ „
18,2 „ „	„ 81,8 „ „	5,81 „ „
7,8 „ „	„ 92,2 „ „	4,14 „ „
1,9 „ „	„ 98,1 „ „	1,30 „ „

woraus folgt, dass sich das Cinchonin in Chloroform weniger als in Alkohol und am reichlichsten in einem Gemisch von 20 Theilen Alkohol und 80 Th. Chloroform löst, dass aber die Löslichkeit von diesem Maximum an nach beiden Seiten hin, je nachdem das Gemisch relativ mehr Alkohol oder Chloroform enthält, allmälig aber nicht im geraden Verhältniss geringer ist.

Das nun für die Prüfung anzuwendende Cinchonin muss in der Art hergestellt werden, dass man eine schwach weingeistige Lösung eines Cinchoninsalzes kalt mit Ammoniakliquor fällt, kalt auswäscht und trocknet, um es in Gestalt eines lockeren Haufwerks von mikroscopischen Krystallen zu erhalten, die sich rasch lösen.

Man bringt dann etwa 10 bis 15 Grammen des zu prüfenden Chloroforms in ein Kölbchen, schüttelt das vorbereitete Cinchonin

in grösserer Menge hinein, als sich davon lösen kann, verschliesst, lässt unter öfterem Durchschütteln bei + 17° stehen und filtrirt die erzeugte Lösung nun von dem Ueberschuss in ein Kölbchen ab, indem man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hat. Von dem Filtrat misst man mit einer genau calibrirten Pipette 5 Cub. Centim. ab, lässt diese in einer kleinen Schale verdunsten und bestimmt den Rückstand des verbliebenen Cinchonins. Die folgende Uebersicht weist das Gewicht desselben bei verschiedenen Procent-Gehalten an Alkohol aus:

Alkoholgehalt des Chloroforms in Gewichtsprocenten:	Rückstand für 5 C. C. der bei +17° gemessenen Lösung:	Differenz:
0 Proc. Alkohol	21 Milligrammen	
1 „ „	67 „	46
2 „ „	111 „	44
3 „ „	152 „	41
4 „ „	190 „	38
5 „ „	226 „	36
6 „ „	260 „	34
7 „ „	290 „	30
8 „ „	318 „	28
9 „ „	343 „	25
10 „ „	366 „	23

Bei diesen durch directe Versuche bestimmten Zahlen ist die Contraction von Alkohol und Chloroform beim Vermischen gehörig in Betracht gezogen worden.

Zur leichteren Uebersicht gibt die folgende Tabelle die Menge von Cinchonin an, welche von einem bestimmten *Gewicht* der Mischung von Alkohol und Chloroform gelöst wird:

Alkoholgehalt des Chloroforms in Gewichtsprocenten:	Gelöstes Cinchonin in Gewichtsprocenten (bei +17°); Gewicht des Lösungsmittels = 100:	Differenz:
0 Proc. Alkohol	0,28	
1 „ „	0,90	62
2 „ „	1,46	56
3 „ „	1,99	53
4 „ „	2,49	50
5 „ „	2,96	47
6 „ „	3,39	43
7 „ „	3,79	40
8 „ „	4,14	36
9 „ „	4,48	33
10 „ „	4,76	28

Veranlasst durch eine tödlich verlaufene Chloroformirung eines Patienten hat Almén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar VIII, 598) 6 verschiedene Sorten von *Chloroform* einer speciellen Prüfung auf fremde Beimischungen unterworfen und dabei auf alle bis jetzt darin gefundenen und vermutheten Substanzen

gehörige Rücksicht genommen. Wir finden darin nach dem, was in den vorhergehenden Jahresberichten immer ausführlich referirt worden ist, eigentlich nichts Neues mehr, so dass mir hier zur Mittheilung nur übrig bleibt, was Almén über den Werth und die Tragweite bekannter Prüfungen beobachtet hat.

Ein zuverlässiges Chloroform muss völlig klar und farblos seyn, einen reinen angenehm ätherartigen und süsslichen *Geruch* besitzen und denselben beim Verdunsten bis zur letzten Spur bewahren, und weder für sich noch bei allen Graden der Verdunstung sauer, reizend, erstickend etc. riechen, weil sich dadurch sonst verschiedene Beimischungen (Salzsäure, Chlor, Chlorkohlenoxyd, brenzliche Oele etc.) ankündigen würden; natürlich darf bei dem Verdunsten auf einem Uhrglase auch keine Spur von einem nicht sehr flüchtigen Körper zurückbleiben.

Es muss ferner beim Durchschütteln mit etwa dem dreifachen Volum reinem Wasser sowohl selbst klar bleiben als auch das Wasser völlig klar lassen, und darf das wieder abgeschiedene Wasser weder sauer reagiren noch durch salpetersaures Silberoxyd einen Gehalt an Salzsäure oder Chlor ausweisen. Auch darf es nach der Prüfung von Biltz (Jahresb. für 1868 S. 362) mit Jodkalium keine, durch den Geruch noch nicht erkennbare Spuren von Chlor ausweisen.

Beim öfteren Schütteln mit reiner concentrirter *Schwefelsäure* darf es sich sowohl kalt als beim Erwärmen weder selbst noch die Schwefelsäure färben, auch nicht nach mehreren Stunden; eine gelbe bis selbst schwarzbraune Färbung würde Fuselöl, Holzgeist, Kohlenwasserstoff, brenzliche Stoffe etc. ausweisen, und die nur durch solche fremden Körper bedingte Färbung wird durch Erwärmen mit der Schwefelsäure sehr befördert; grössere Mengen von Alkohol in dem Chloroform können der Schwefelsäure auch eine Färbung ertheilen, aber kleine Mengen können dadurch nicht entdeckt werden.

Durch das *specifische Gewicht*, wenn man bei dessen Prüfung die Temperatur gehörig berücksichtigt, können allerdings verschiedene fremde Beimischungen angedeutet werden, indem einige davon dasselbe erhöhen und andere erniedrigen, das letztere namentlich auch der nunmehr nach allen neuen Pharmacopoeen gebilligte Zusatz von Alkohol (Jahresb. für 1869 S. 363), von dessen das Chloroform conservirenden Vermögen sich auch Almén in seiner Praxis völlig überzeugt hat. Aber wichtiger und weit reichender betrachtet Almén die Bestimmung des *Siedepunkts* für die Beurtheilung der guten Beschaffenheit des Chloroforms, nicht aber blos im Anfange des Siedens, sondern im ganzen Verlaufe der Destillation. Während bekanntlich das chemisch reine Chloroform bis auf die letzte Spur einen constanten Siedepunkt von $+ 62^{\circ},05$ hat, wird derselbe *erhöht* durch einen Gehalt an Elaylchlorür und andere Chlor-Substitutionsproducte von Aethyl- und Amyl-Alkohol etc., und haben gerade die meisten der den Siedepunkt erhöhenden Körper eine lebensgefährliche Bedeutung für

das Chloroform; dagegen wird der Siedepunkt *erniedrigt* durch Amylen, Aethylchlorür, Aether nnd auffälligerweise auch durch den für sich höher siedenden Aethyl-Alkohol (Jahresb. für 1868 S. 363). Aber welcher fremde Körper auch darin enthalten seyn könnte, der im Anfange den Siedepunkt nicht veränderte, so wird er sich doch im Laufe der Destillation durch grössere oder geringere Abänderung des Siedepunkts deutlicher kund geben. Nach den Resultaten seiner Prüfungen der erwähnten 6 Sorten ist Almén von einem practischen Gesichtspunkte aus zu der Ansicht gekommen, dass man weniger Werth darauf legen möge, dass das Chloroform bei +60° zu sieden anfange, als darauf, dass es bis zu +64° vollständig überdestillire, wie z. B. die Oesterr. Pharmacopoe vorschreibe; denn wenn man, wie gewöhnlich, auf einen Siedepunkt von +60 bis 62° bestehen wolle, so hätten nicht allein alle von ihm untersuchten Sorten verworfen werden müssen, sondern man würde bei der Herstellung eines solchen Chloroforms nach der gewöhnlichen Methode in Fabriken auch auf vielleicht unüberwindliche Schwierigkeiten stossen, da das rohe Product immer verschiedene andere Erzeugnisse enthalte, welche schwerlich durch fractionirte Rectificationen daraus entfernt werden könnten, und man demnach gezwungen werde, das reine Chloroform weit theurer aus Chloralhydrat darzustellen, um es dann der Haltbarkeit wegen mit 1 bis 2 Proc. Alkohol zu versetzen.

Die von Wöhler angegebene Reaction auf Aethylenchlorid (Elaylchlorid) im Chloroform durch Kalilauge hat Almén, gleichwie auch schon Schacht und Geuther (Jahresb. für 1868 S. 356) nach seinen mehrseitigen Versuchen darüber unzuverlässig und verwerflich befunden, und sind auch, wie Almén aus der „Hygiea für 1872" mittheilt, Wimmerstedt und Hamberg zu derselben Ansicht gekommen. Da diese Prüfung mithin entschieden unzuverlässig ist und das Aethylenchlorid nicht nachzuweisen vermag, so hätte man sie aus der Pharmacopoea danica besser weglassen sollen, wie solches andere neuere Pharmacopoeen gethan haben.

Die Nachweisung von Aethyl-Alkohol im Chloroform nach Biltz und Rump (Jahresb. für 1868 S. 369) durch Kalibichromat und Schwefelsäure fand Almén gut und empfindlich, aber die nach Lieben (Jahresb. für 1870 S. 439) durch Bildung von Jodoform nicht allein ebenfalls höchst empfindlich sondern auch in so fern weit reichender, als man durch die Menge des Jodoforms zugleich einen Begriff über die Quantität des vorhandenen Alkohols erhalten kann. Da das Chloroform gesetzlich eine kleine Menge von Aethyl-Alkohol enthalten muss, so hat selbstverständlich eine Prüfung auf Alkohol nur in so weit eine Bedeutung, dass man dadurch einerseits constatirt, dass das, was den Siedepunkt des Chloroforms erniedrigt, auch wirklich Aethyl-Alkohol ist, und andererseits dass der gesetzliche Zusatz von demselben auch nicht überschritten worden ist, was man jedoch

auch durch den anfänglichen Siedepunkt ermitteln kann (Jahresb. für 1868 S. 363).

Eine sehr empfindliche Prüfung zugleich auf hygroscopisches Wasser und auf Aethyl-Alkohol besteht nach Almén darin, dass man eine Kugel von blankem Natrium hineinlegt; dasselbe behält in einem davon freien Chloroform seinen Metallglanz, entwickelt aber aus vorhandenem Wasser ohne Färbung Wasserstoffgas, und aus gegenwärtigem Alkohol ebenfalls Gas und zugleich eine braune Färbung. Diese Prüfung ist jedoch zu empfindlich und auf alle Handelssorten des Chloroforms nicht anwendbar, weil sie ja Alkohol enthalten sollen und auch andere Beimischungen auf das Natrium ähnlich wirken können.

Die Angabe aber, nach welcher sich Mandelöl in einen Alkohol enthaltenden Chloroform nicht klar auflöse, hat Almén factisch unrichtig befunden.

In Bezug auf die Aufbewahrung des Chloroforms ist Almén gewiss mit Recht der Ansicht, dass man, wenn auch ein gewisser Zusatz von Alkohol die so häufig beobachtete Zersetzung desselben im reinen Zustande durch Sauerstoff (Jahresb. f. 1869 S. 373) auf lange, möglicherweise aber nicht ganz unbegrenzte Zeit verhindere, das Chloroform doch in angefüllten und luftdicht schliessenden Gläsern an einen möglichst dunklen und kühlen Ort stellen möge.

Wie nun schon im Vorhergehenden angedeutet, so zeigten die den vielseitigen Prüfungen unterworfenen 6 Chloroformproben einen wechselnden Gehalt von dem einen oder anderen oder zugleich von mehreren der genannten fremden Körper, und namentlich enthielt das Chloroform, nach dessen Gebrauch sich der diese Untersuchung veranlassende Todesfall ereignet hatte, höher siedende, widrig, brenzlich und an Wein- und Fuselöl erinnernd riechende und Schwefelsäure färbende Beimischungen in etwas grösserer Menge als die übrigen 5 Sorten, aber darum glaubt Almén doch nicht, dass sie die Ursache des Todes gewesen wären, einerseits weil die Quantität dieser Beimischungen ihm dazu nicht hinreichend zu seyn scheint und dasselbe vorher ohne alle Nachtheile schon 2 Mal angewandt worden war, und anderseits weil es ihm noch gar nicht erwiesen zu sein scheint, dass die bis zu +64° und darüber siedenden Beimischungen so höchst lebensgefährlich wirken. — Die bei der Oxydation des Chloroforms durch Sauerstoff zugleich auftretenden Producte (Chlor, Salzsäure und Chlorkohlenoxyd) sind jedoch selbstverständlich durchaus nicht zu dulden.

Nach Bullot (vrgl. „Chloretum hydrargyricum" S. 291 d. B.) kann ein Gehalt an Alkohol im Chloroform durch Rosanilin erkannt werden, wodurch dasselbe dann röthlich gefärbt wird, während reines und alkoholfreies Chloroform diese Anilinfarbe nicht auflöst.

Jodoformum. Ueber die Löslichkeit des *Jodoforms* in Aether und das Verhalten der Lösung haben Odin & Leymarie (Journ.

de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVIII, 482) einige Versuche mit interessanten Resultaten angestellt, und gefunden, 1) dass die canariengelbe Farbe der Lösung schon in kurzer Zeit unter Freiwerden von Jod missfarbig und nachher braun wird, wenn man sie in einem weissen Glase bereitet und im Tageslichte hinstellt, und 2) dass die Lösung sich weit länger hält, wenn man sie in einem rothen Glase mit *pulverisirtem* Jodoform bereitet, aber unverändert bleibt, wenn man *krystallisirtes* Jodoform in einem rothen Glase in Aether auflöst und darin verwahrt (ebenfalls im Tageslicht).

Was ferner die Löslichkeit anbetrifft, so fanden sie, dass 100 Theile Aether bei +13°

von 65° B. (1,724 spec. Gew.) = 26,195 Th. Jodoform,
„ 62° B. = 18,694 „ „
„ 56° B. = 16,044 „ „

zu lösen vermögen, und dass, wenn es sich um die Bereitung der von Gubler in Gebrauch gezogenen

Tinctura Jodoformi aetherea handelt, es am zweckmässigsten ist, dass man allemal 1 Theil *krystallisirtes* Jodoform mit 4 Theilen Aether von 60° B. (=0,750) in einem Stöpselglase von rothem Glas bis zur Sättigung des letzteren kalt schüttelt und die abgeklärte Lösung in einem ebenfalls rothen Glase (am besten wohl an einem dunkeln und kühlen Orte) gut verschlossen aufbewahrt.

3. *Amyl-Alkohol.* Ein wie bedeutender Handelsartikel das *rohe Fuselöl* geworden, zeigt z. B. eine Versendung von 43,232 Pfund in 34 Fässern von Hamburg nach England, welche in Folge einer sehr verwerflichen Prüfungsmethode der Zollbehörde in Liverpool mit einer bedeutenden pecuniären Schädigung des hamburger Kaufmanns verlief. Das rohe Fuselöl kann nämlich zollfrei in England eingeführt werden, wenn es nicht mehr als 15 Procent eines 57-volumprocentigen Aethyl-Alkohols (Proof Spirit) enthält. Jener Kaufmann hatte das Fuselöl von Triest bezogen, dasselbe vom Apotheker Ulex in Hamburg prüfen lassen und, da dieser nur 10 Procent Proof Spirit darin fand, sicher geglaubt, dass das Fuselöl jedenfalls zollfrei in England eingehen werde, und kann man sich leicht sein Erstaunen denken, als ihm die Zollbehörde in Liverpool mittheilte, dass nur 3 Fässer ein probehaltiges und zollfrei einzuführendes Fuselöl enthielten, dass aber für die übrigen 31 Fässer ein Eingangszoll von 500 Pfund Sterling 195 Schilling und 8 Pence (etwa 3507 Thaler) entrichtet werden müsse, weil sich der Gehalt an Proof Spirit darin zu 44 Procent herausgestellt habe. Er veranlasste daher Ulex nach Liverpool zu reisen, um durch ihn als Sachverständigen sein Recht vertheidigen zu lassen. Dort angekommen erfuhr derselbe nun, dass die der Zollbehörde vorgeschriebene Prüfungsweise darin bestehe, dass man das Fuselöl mit seinem gleichen Volum Wasser schüttelt, 12 Stunden ruhig stellt, das spec. Gewicht der unter dem Fuselöl dann klar ausgeschiedenen wässrigen Flüssigkeit bestimmt und

hiernach den Gehalt an Proof Spirit berechnet. Auf eine wissenschaftliche Begründung, dass diese Prüfung nur ein völlig illusorisches Resultat geben könne, erwiderte der Zollinspector jedoch, dass er die angeführten Gründe wohl kenne und sie auch für richtig halte, dass aber die Prüfung einfach sey und keine absolute Scheidung der Bestandtheile des Fuselöls bezwecke, dass sie ihm vom Gouvernement vorgeschrieben sey und er also in der Sache weiter nichts thun könne, sondern dass er sich mit seinen Einsprüchen an die „right honourable the Lords Commissioners of her Majesty's treasury" wenden müsse, was Ulex dann auch that, worauf er von dem Secretair derselben auch den Bescheid erhielt, dass er seine Beschwerden schriftlich und mit Vorschlägen zu einer besseren Prüfungsweise versehen an die „Board of Custom" in London addressiren möge, von der er demnächst das Ergebniss seiner Eingabe erhalten würde. Als Ulex nun seine Mittheilung veröffentlichte, waren aber schon Jahr und Tag verflossen, ohne eine Entscheidung von dieser Behörde zu bekommen. Da nun aber der verlangte Eingangszoll den Werth des Fuselöls überstieg, so liess der Kaufmann dasselbe zurückkommen, in Hamburg so viel von den leichtlöslichen Fuselölen daraus abscheiden, dass es nach dem englischen Verfahren probehaltig gefunden werden musste, wobei 10000 Pfund von der ganzen Masse verloren gingen, und hofft er den Rest =33,232 Pfund nun zollfrei in England einführen zu können, nachdem er also den sehr grossen Schaden erfahren hatte, welchen jener erhebliche Abgang, die doppelten Frachten von und zurück nach Liverpool und die Reinigungskosten herbeiführten, und welchen Ulex gegenüber der nicht zu rechtfertigenden englischen Prüfungsmethode für sehr hart erklärt!

Die englische Prüfungsweise erklärt Ulex aus dem Grunde für ganz unzulässig, weil sie von der unrichtigen Voraussetzung ausgehe, dass Amyl-Alkohol in Wasser unlöslich sey, der Aethyl-Alkohol sich aber darin leicht löse, während das käufliche Fuselöl doch ein je nach dem Ursprunge sehr variirendes Gemenge von Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol sey, welche nicht allein im spec. Gewicht und Siedepunkte, sondern auch in ihrer Löslichkeit in Wasser sehr wesentlich von einander verschieden wären, und sucht dieses Urtheil durch speciellere Nachweisungen und Resultate eigner Versuche factisch zu constatiren, um dann daraus eine, wenn auch analytisch nicht völlig genaue, so doch der vorliegenden Frage vollkommen entsprechende Prüfungsweise des Fuselöls zu entwickeln.

Zunächst erinnert er daran, dass der *Aethyl-Alkohol* mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbar sey, der *Propyl-Alkohol* sich auch leicht, der *Butyl-Alkohol* in 10 Theilen und der *Amyl-Alkohol* fast gar nicht in Wasser löse.

Daneben besitzen diese 4 Alkohole die folgenden sehr ungleichen Siedepunkte:

Aethyl-Alkohol bei +78°,4, Butyl-Alkohol bei +109°,
Propyl-Alkohol bei +97°, Amyl-Alkohol bei +132°.

Nun prüfte Ulex die spec. Gewichte der Fuselöle von *Rüben* (a), *Kartoffeln* (b) und *Korn* (c) und unterwarf sie einer fractionirten Destillation; bei +15° fand er das spec. Gew. von

a = 0,8256 b = 0,8321 c = 0,8375,

und es destillirten dem Volum nach ab

	von a	von b	von c	
zwischen + 80 und 100° .	13	13	31	Vol. Proc.
„ +100 „ 130° .	53	30	26	„ „
über +130°	34	57	43	„ „

Zwischen +80 und 100° destilliren nun aber vorzugsweise Aethyl- und Propyl-Alkohol, zwischen +100 und 130° dagegen Butyl- und Amyl-Alkohol und über 130° nur allein Amyl-Alkohol, und geht aus allen diesen Thatsachen hervor, dass z. B. das Fuselöl von Rüben zu 2/3 aus in Wasser leichtlöslichen und zu 1/3 aus in Wasser fast unlöslichen Alkoholen besteht, aber nur 3 bis 4 Procent Proof Spirit enthalten kann und von diesem darum doch über 40 Procent ausweisen würde, wenn man es nach der englischen Methode prüfen wollte. — *Weinfuselöl* destillirt schon unter +130° völlig über und enthält daher gar keinen Amyl-Alkohol.

Von dem von dem Hamburger Kaufmann in England zu importiren versuchten Fuselöl destillirten zwischen +92° und 100° allerdings 75, darauf zwischen +100 und 130° nur 15 und über +130° noch 10 Vol. Proc. über, es bestand daher zu 3/4 aus in Wasser verhältnissmässig leicht löslichen Alkoholen mit niederen Siedepunkten: Aethyl-, Propyl- und Butyl-Alkohol, unter denen jedoch der Aethyl-Alkohol, da das Fuselöl erst bei +92° zu sieden begann, nur in geringer Menge vorhanden seyn konnte und bei Weitem nicht bis zu 44 Procent Proof Spirit.

Nachdem Ulex dann noch die Resultate einer Reihe von Versuchen vorgelegt hat, welche die Richtigkeit seiner Verurtheilung der englischen Prüfungsmethode ausser Zweifel setzen, empfiehlt er das folgende einfache und practische Verfahren zur Prüfung des Fuselöls für die Einfuhr in England:

Man unterwirft 100 Cub.-Centimeter des Oels einer vorsichtigen Destillation, fängt dabei die zuerst davon übergehenden 5 Cub.-Centim. unter guter Abkühlung besonders auf, schüttelt dieselben mit einer gleichen Volummenge einer gesättigten Lösung von Kochsalz und stellt ruhig; scheidet sich dann die Hälfte (also 2½ Cub.-Centim.) oder mehr wieder ab, so kann man sicher seyn, dass das geprüfte Fuselöl unter 15 Proc. Proof Spirit enthält und ihm also kein Aethyl-Alkohol zugesetzt worden ist. Scheidet sich jedoch nach dem Schütteln mit der Kochsalzlösung kein oder weniger als 2½ Cub.-Centim. Fuselöl wieder ab, so kann angenommen werden, dass das geprüfte Fuselöl mehr als 15 Procent Proof Spirit enthält, und in diesem wohl seltener vorkommenden Falle schüttelt man das zu prüfende Fuselöl direct

mit seiner gleichen Volummenge einer gesättigten Lösung von Kochsalz, worin sich Propyl- und Butyl-Alkohol weniger als in blossem Wasser lösen, sammelt die in der Ruhe sich wieder klar abgeschiedene Kochsalzlösung, destillirt von dieser den Proof Spirit ab und bestimmt ihn.

Schliesslich führt Ulex die bedeutende und vielfache technische Verwendung des Fuselöls in England auf: man benutzt es 1) zur Bereitung von Fruchtessenzen, mit denen England die halbe Welt versorgt, 2) zur Darstellung der Valeriansäure und deren Salze etc., 3) zur Herstellung von Schmierölen (lubricatins Oils), 4) zur Befreiung des Paraffins von fremden brenzlichen Oelen, 5) zum Extrahiren organischer Basen aus Vegetabilien und 6) zum Reinigen der Wolle von Fett.

4. *Camphyl-Alkohol.* Wegen dieses Alkohols habe ich nur Einiges von einem seiner Derivate, nämlich dem

Camphora monobromata zu berichten. Ueber den im vorigen Jahresberichte S. 444 ausführlich nach Maisch abgehandelten *Monobromcampher* gibt Schering (Buchn. Repert. XXII, 313) an, dass die chemische Fabrik auf Actien in Berlin schon viele Pfunde davon nach Nordamerika versandt habe. Dann ergänzt und berichtigt Schering einige Eigenschaften dieses Präparats. Er fand dasselbe *stark* nach gewöhnlichem Camphor riechend und auch in Chloroform leicht löslich. Es schmilzt nach Schering bei +60 bis 64° (nach Maisch bei +67°) und siedet bei +265° (nach Maisch bei +274°). Vom gewöhnlichen im Geruch so ähnlichen Campher unterscheidet es sich schon durch den weit niederen Schmelzpunkt, indem der gewöhnliche Campher erst bei +175° schmilzt, und durch die äussere Form, indem der Monobromcampher sehr lange und dünne, zerbrechliche, farblose und durchsichtige prismatische Krystalle bildet.

5. *Phenyl-Alkohol* (Carbolsäure). Die bisherige Angabe, dass dieser Alkohol durch Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure verwandelt werde (Jahresb. f. 1871 S. 379), hat Lex (Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. in Berlin III, 458) nur dann richtig befunden, wenn die Salpetersäure eine niedere Säurestufe vom Stickstoff selbst in sehr geringer Menge beigemischt enthält. Denn als er eine Lösung des Phenyl-Alkohols mit einer davon völlig freien Salpetersäure vermischte und dann selbst bis zum Sieden erhitzte, zeigte sich keine sichtbare Einwirkung, dagegen sogleich die characteristische gelbe Färbung von erzeugter Pikrinsalpetersäure, wenn die geringste Menge von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure hinzukam.

Als Lex dann eine Lösung des Phenyl-Alkohols in Wasser mit der Lösung eines salpetrigsauren Alkali's vermischte und darauf Schwefelsäure zum Freimachen der salpetrigen Säure zufügte, so färbte sich die Mischung, auch nach starker Verdünnung, so-

fort gelb, worauf sich allmälig dunkelbraune Oeltröpfchen abschieden, und dasselbe fand auch bei Anwendung einer concentrirten Salpetersäure statt.

Diese Reaction verfolgte Lex nun weiter und er entdeckte dabei die Erzeugung eines intensiv *blau gefärbten Products* (also ohne alle Betheiligung von Eisenchlorid), worin eine neue schöne Reaction auf Phenyl-Alkohol besteht. Wird nämlich die Lösung des Phenyl-Alkohols in Wasser *kalt* mit der Lösung eines salpetrigsauren Alkalis versetzt, hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Natron übersättigt, so entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche durch reducirend wirkende Körper (Zucker, Aluminium, Zink etc.) beim Erwärmen intensiv blau wird, namentlich wenn man sie in eine flache Schale ausgiesst. Am reinsten tritt die blaue Farbe auf, wenn man die angesäuerte Flüssigkeit mit Kalk übersättigt und die Reduction mit Zucker bewirkt. Die blaue Färbung tritt aber sofort und durch die ganze Flüssigkeit hindurch auf, wenn man dieselbe mit einem unterchlorigsauren Salz versetzt. — Der blaue Farbstoff ist gegen Säuren höchst empfindlich und wird er selbst durch Kohlensäure roth; sowohl blau als auch durch Säure roth geworden wird er von Alkohol und Aether aufgelöst, während Chloroform nur den gerötheten aufnimmt, und beim Verdunsten dieser Lösungen bleiben theerartige und nicht krystallisirende Tropfen zurück.

Derselbe blaue Farbstoff erzeugt sich endlich auch, wiewohl nicht immer so intensiv, wenn man die mit Ammoniak versetzte Lösung des Phenyl-Alkohols in Wasser gewissen oxydirenden oder Wasserstoff entziehenden Einflüssen aussetzt, namentlich wenn man sie 1) der Luft aussetzt; 2) mit unterchlorigsaurem Kalk oder Natron oder mit Brom versetzt und erwärmt; 3) mit Jod oder mit Chlorwasser oder mit Bariumsuperoxyd vermischt und zum Kochen erhitzt.

Durch Erzeugung des blauen Products in dieser Art kann nach Salkowsky (Jahresb. für 1872 S. 587) ein $^{1}/_{4000}$ Phenyl-Alkohol in einer Flüssigkeit erkannt werden, während die Reaction mit Eisenchlorid schon bei einer Verdünnung mit 2000 und nach Landolt (Jahresb. für 1872 S. 382) von 2100 Theilen Wasser ihre Grenze hat (vrgl. weiter unten den Artikel „Kreosotum").

Das hier beschriebene blaue Product von dem Phenyl-Alkohol ist ohnstreitig dasselbe, welches Phipson (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XVIII, 176)

Phenolcyanin genannt und in der Art erhalten hat, dass er eine Lösung von Phenyl-Alkohol in Aethyl-Alkohol mit Ammoniakliquor vermischte, das Gemisch in einer nur theilweise verschlossenen Flasche einige Wochen ruhig stellte, die nun mehr oder weniger dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wasser und $^{1}/_{4}$ ihres Volums Ammoniakliquor vermischte und nun nochmals 6 Wochen lang stehen liess. Das Phenolcyanin hatte sich dann daraus abgeschieden und der Rest konnte

durch Auflösen von Kochsalz in der Flüssigkeit nachgefällt werden. Durch Auflösen in Alkohol oder Benzin, Filtriren etc. wird es dann rein erhalten.

Das Phenolcyanin bildet eine harzige Masse von so schöner dunkelblauer Farbe und metallischem Kupferreflex, wie Indigo. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich dann in stärkerer Hitze theilweise in purpurfarbigen Dämpfen, bis sich der Rest zersetzt und verkohlt. Es löst sich in Alkohol mit blauer Farbe, in Aether mit einer Purpurfarbe, und in Benzin mit purpurrother Farbe. Von Wasser wird es nur sehr wenig aufgelöst, dagegen gut in Ammoniak-haltigem verdünnten Alkohol und diese Lösung kann dann mit Wasser ohne Ausscheidung verdünnt werden. Diese Lösung ist ferner im Tageslichte dunkel himmelblau, im Lampenlichte aber weinroth, Säuren färben sie roth, ähnlich wie Lackmus, und Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her; nascirender Wasserstoff entfärbt die Lösung, welche aber, wenn sie etwas Ammoniak enthält, an der Luft wieder blau wird. Schwefelsaures Eisenoxydul und Kalk entfärben die blaue Lösung nicht, wie solches mit dem Indigo der Fall ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenolcyanin leicht, während Salzsäure wenig darauf einwirkt, aber Salpetersäure zersetzt es und bildet damit eine Nitroverbindung.

Das Phenolcyanin hat daher mehr Aehnlichkeit mit dem Flechtenblau als mit dem Indigo, aber es ist weder jenes noch dieses, und folgt dieses auch aus seiner davon abweichenden elementaren Zusammensetzung, indem Phipson dasselbe nach der Formel $C^{12}H^{14}NO^{4}$ zusammengesetzt fand, wonach es sich aus dem Phenyl-Alkohol $= C^{12}H^{12}O^{2}$ mit 1 Atom Ammoniak und 2 Atomen Sauerstoff nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{12}O^{2} \\ NH^{3} \\ O^{4} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^{14}NO^{4} \\ 2HO \end{matrix}\right.$$

unter Ausscheidung von 2 Atomen Wasser erzeugt.

Bekanntlich reiht man den Phenyl-Alkohol der in der letzteren Zeit aufgestellten Klasse von Körpern an, welche *Phenole* genannt werden und nennt ihn selbst als Repräsentant derselben *Phenol*. Martius & Mendelssohn (am angef. O. S. 459) haben mehrere Glieder dieser Klasse (α-Nitrophenol, β-Nitrophenol, Binitrophenol, Trinitrophenol, Nitrokresol, Binitrokresol und Trinitrokresol) in ähnlicher Weise, wie den Phenyl-Alkohol, mit Kalk und Zucker behandelt, aber es gelang nicht, damit eine übereinstimmende blaue Färbung hervorzubringen.

Zur Erkennung dieses Alkohols selbst noch bei einer 12000-fachen Verdünnung gibt ferner Rice (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIX, 334) das folgende Verfahren an:

Man bringt in ein fünfzölliges Reagensglas etwa 10 Gran chlorsaures Kali, giesst etwa 1 Zoll hoch concentrirte Salzsäure darauf, lässt die Chlorentwickelung 1 Minute lang fortdauern, ent-

fernt durch Einblasen mittelst einer gebogenen Glasröhre das in dem oberen Theil des Reagensglases angesammelte Chlorgas, schichtet vorsichtig eine 1/2 Zoll hohe Lage von Ammoniakliquor auf das Gemisch, blässt den Salmiakdampf aus dem Glase, und lässt nun einige Tropfen der auf Phenyl-Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit an den Wandungen des Probirgefässes dazufliessen; enthält dieselbe nun wirklich Phenyl-Alkohol, so färbt sich die farblose Ammoniakschicht je nach der Menge desselben dunkelbraun, rothbraun, blutroth oder rosenroth. — Zur Unterscheidung des Phenyl-Alkohols von Kreosot kann diese Reaction aber nicht angewandt werden.

Thymyl-Alkohol (Thymol). Am Schluss seiner vorhin referirten Arbeit über den Phenyl-Alkohol hatte Lex (am cit. O. S. 459) angegeben, dass dieser (angeblich den Phenyl-Alkohol als Heilmittel — Jahresb. f. 1869 S. 376 — zweckmässiger vertretende) Alkohol unter einigen der Umstände, unter welchen der Phenyl-Alkohol ein *blaues* Product hervorbringt, ein ganz analoges Verhalten zeige und ebenfalls *farbige* Producte erzeugen lasse. Diese Angabe ist nun von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift f. Pharmacie XI, 95) mit einem Thymyl-Alkohol geprüft worden, den er aus dem flüchtigen Oele von Ptychotis Ajowaen isolirt hatte, da ihm derselbe aus Thymus vulgaris nicht zu Gebote stand. Er behandelte ihn, wie Lex angibt und wie weiter unten nach Flückiger beim „Kreosotum" noch specieller erörtert werden wird, mit Ammoniak und Chlorkalklösung oder Brom, und vermochte nicht die für Phenyl-Alkohol so characteristische blaue Färbung damit hervorzubringen, die Flüssigkeit färbte sich höchstens nur schwach lilafarbig oder gelblich. Eben so vermochte Flückiger auch mit Eisenchlorid nur eine schwach grünliche Färbung hervorzubringen. und er folgert daraus, dass dieser Alkohol sich von dem Phenyl-Alkohol ganz abweichend verhalte und daher nicht damit verwechselt werden könne. — Uebrigens hat Lex nicht von einem blauen Product, sondern nur von farbigen Producten gesprochen.

5. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Prüfung der ätherischen Oele. Bekanntlich hat schon Zeller in dem im Jahresberichte für 1850 S. 2 sub 13 angezeigten Werke den *Aethyl-Alkohol* als ein nicht zu unterschätzendes Hülfsmittel bei den Prüfungen *ätherischer Oele* bezeichnet, und ist derselbe nachher auch von Rump (Jahresb. für 1856 S. 156) beim Oleum Carvi sehr nützlich verwendbar gefunden. Dragendorff

(Buchn. Repert. XXII, 1—28) hat nun damit bei vielen Oelen eine Reihe gründlicher Versuche über die Leistungen des Alkohols dabei ausgeführt und gefunden, dass er bei gewissen Oelen unter richtigen Umständen recht gute Resultate gewährt, namentlich wenn die zu prüfenden Oele in dem Alkohol leicht löslich sind und das schwer darin lösliche Terpenthinöl zur Verfälschung angewandt worden ist. Zu diesem Zweck hat Dragendorff viele Oele selbst darstellen lassen, andere aber aus möglichst zuverlässigen Quellen bezogen, so dass er für die Resultate bei den ersteren völlig, bei den letzteren dagegen nur theilweise einzustehen vermag.

Bei der Anwendung des Alkohols zu solchen Prüfungen ist es selbstverständlich durchaus nothwendig, dass man die verschiedene Löslichkeit der ätherischen Oele ermittelt und dabei auf der einen Seite nicht allein die Stärke und die Temperatur des Alkohols, sondern auf der anderen Seite auch den Umstand genau berücksichtigt, dass die ätherischen Oele nicht immer gleiche Mischungen sind, ausserdem in verschiedenen Modificationen vorkommen und beim Aufbewahren neue Verwandlungsproducte beigemischt erhalten können. Dragendorff nahm die Löslichkeits-Prüfungen bei +14 bis 20° in einer graduirten Probirröhre vor und sorgte dafür, dass der zuzusetzende Alkohol zu Tropfen in das vorher darin abgemessene Oel fällt und nicht an den Seitenwänden der Röhre dazu fliesst, weil an denselben sonst viel Alkohol adhäriren bleibt, den man sonst durch ein nachtheiliges heftiges Schütteln dazu bringen müsste. Man verwendet von dem Oel nur 1 Cub.-Centim. Dragendorff hat ferner die Löslichkeit der Oele in mehreren ungleich starken Alkoholarten bestimmt, so dass man jeden Alkohol zur Vergleichung mit seinen Angaben anwenden kann, nur muss derselbe ein wenigstens 84volumprocentiger seyn. Bei einigen Oelen erfolgt eine klare Lösung, die nachher von selbst wieder trübe wird, und muss daher die zur Lösung nöthige Menge vom Alkohol *sogleich* abgeschätzt werden, so bald eine völlige Lösung erfolgt ist. In manchen Fällen erfolgt klare Lösung, die durch mehr Alkohol wieder trübe wird; auch diese Wiedertrübung muss sorgfältig vermieden werden. Das Resultat der Prüfung fällt natürlich um so auffallender aus, je leichter sich das zu prüfende Oel in Alkohol löst und je schwerer das zur Verfälschung angewandte Oel (namentlich Terpenthinöl) darin löslich ist. Dragendorff hat nun die folgenden Oele geprüft und davon die hinzugefügten Resultate erhalten:

1. *Oleum Terebinthinae* weist sogleich aus, wie vielfach verschieden die Löslichkeit eines Oels selbst in einem gleich starken Alkohol nach den erwähnten Verhältnissen der Oele seyn kann, indem 1 Cub.-Centim. von 10 verschiedenen Sorten *Terpenthinöl* (A—K) zur klaren Lösung an Alkohol von beigesetzten Volum-Procenten in Cub.-Centim. erforderlich machte:

Alkohol von	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
96 Proc.	0,35	0,15	0,35	0,1	0,3	—	0,30	gab keine völlig klare Lösungen	0,30	0,10
95 „	0,75	0,15	0,70	0,1	—	—	0,70		0,65	0,10
94 „	1,25	—	1,60	0,4	—	1,5	1,30		1,30	0,10
93 „	2,25	1,8	2,70	2,0	1,9	3,0	1,90		2,10	0,10
92 „	3,75	—	3,90	—	—	—	3,65		3,50	0,35
91 „	4,30	—	4,30	—	—	3,9	4,30		4,30	1,30
90 „	5,10	—	5,20	—	—	—	5,00		5,10	2,90
89 „	6,00	4,25	6,00	—	4,4	5,4	5,60		5,60	3,30
88 „	6,85	—	6,60	—	—	—	6,20		6,70	3,55
87 „	7,85	—	7,30	—	—	7,5	7,10		7,30	4,00
86 „	8,925	—	8,80	—	—	—	8,25		9,00	6,00
85 „	9,90	—	10,00	—	8,6	11,0	8,50		10,00	6,50
84 „	15,00	11,60	14,85	—	11,1	16,0†	13,10		13,60	11,50†
82 „	—	13,20	—	—	—	—	—		—	11,50†

Die 3 mit † bezeichneten Lösungen wurden nicht ganz klar, und betrafen die 10 Proben A ein gutes völlig klares französisches Terpenthinöl, B ein solches aus einer anderen Quelle, C ein über Hamburg bezogenes französisches, D ein rectificirtes deutsches, E ein in Polen fabricirtes links rotirendes, F dasselbe frisch rectificirt, G ein in Kniekatz fabricirtes Kienöl, H ein wasserhaltig einige Jahre lang aufbewahrtes, aber nun rectificirtes französisches Terpenthinöl, I dasselbe Oel wie in A, aber 4 Monate später, und K dasselbe Oel wie in B, aber nach 4 Monate langer Aufbewahrung.

Mit einem Weingeist über 96 Volumprocente liessen sich alle diese Oele nach jedem Verhältnisse mischen.

Die Versuche mit einem 96- bis 90-volumprocentigen Alkohol weisen allerdings bei den verschiedenen Terpenthinölsorten erhebliche Differenzen aus, aber alle diese Sorten stimmen darin mit einander überein, dass sie sich in dem Alkohol um so schwerer lösen, je weiter der Gehalt an Weingeist darin unter 90 Procente sinkt, in Folge dessen die Alkoholprobe auf Terpenthinöl nur bei solchen ätherischen Oelen ein befriedigendes Resultat erwarten lässt, welche sich in einem 75- bis 90-volumprocentigen Alkohol leicht lösen.

2. *Oleum foliorum Piceae vulgaris.* Von dem *Fichtennadelöl* hat Dragendorff 5 verschiedene Proben A bis E auf seine Löslichkeit in Alkohol geprüft (A war aus Dresden vor 4 Jahren bezogen, B in Leipzig gekauft und 2 Jahre alt, C stammte aus Petersburg her, und D und E waren in kleinen Gläschen als Patentmittel aus Humboldtsau bezogen. Allemal 1 Cub.-Centim. der Oele von B—E bedurfte zur klaren Lösung an Alkohol von beigesetzten Volumprocenten in Cub.-Centimetern:

Alkohol von	B	C	D	E
96 Proc.	0,3	0,1	0,1	0,1
95 „	0,9	0,1	—	1,0
94 „	1,6	0,1	0,6	—
93 „	2,1	0,1	—	—

Alkohol von	B	C	D	E
92 Proc.	3,2	0,1	2,4	2,8
91 „	4,2	0,1	3,3	3,9
90 „	5,3	0,8	5†	6††
89 „	7,0	2,0	—	—
88 „	7,0†	2,45	—	—
87 „	—	3,8	—	—
86 „	—	5,0	—	—

Die mit † bezeichneten Lösungen wurden nicht ganz und die mit †† fast klar. — Die Probe A war in kleiner Menge aufbewahrt und jedenfalls theilweise zersetzt; mit einem 92 bis 100 volumprocentigen Alkohol war dieselbe nach allen Verhältnissen mischbar; auch liess sie sich mit kleinen Mengen eines Alkohols von 90 bis 86 V. Pr. klar mischen, worauf aber mehr Alkohol eine Trübung bewirkte, welche selbst mit einer 12fachen Volummenge der Alkohole noch nicht wieder verschwand. Eine Mischung von 2 Volumen Fichtennadelöl und 1 Volum Terpenthinöl lieferte auch mit einer grösseren Menge Alkohol eine klare Flüssigkeit.

Die Proben B, D und E erklärt Dragendorff für mustergültig, die Probe C scheint ihm mit Lavendelöl parfümirt und überhaupt verfälscht zu sein. Im Uebrigen erscheinen die Resultate zu weiteren Schlüssen ungeeignet, und wird sich auch eine Verfälschung des Fichtennadelöls mit Terpenthinöl nicht durch die Alkoholprobe ermitteln lassen.

3. *Oleum Juniperi baccarum* hat Dragendorff selbst bereitet und sowohl frisch A als auch nachdem es 5 Jahre lang über einer Spur von Wasser aufbewahrt worden war B auf seine Löslichkeit in Alkohol geprüft:

Von A bedurfte 1 Cub.-Centm. 3 C.-C. eines 93 und 4,5 C.-C. eines 91 volumprocentigen Alkohols zu einer klaren Lösung, welche durch mehr Alkohol nicht getrübt wurde, und mit 95 bis 100 volumprocentigem war das Oel nach allen Verhältnissen klar mischbar. Das Oel hat daher ziemlich dieselbe Löslichkeit in Alkohol, wie das Terpenthinöl. Hager hat angegeben, dass das Wachholderbeeröl sein 10faches Gewicht eines Alkohols von 90 Proc. zur klaren Lösung bedürfe.

Von B bedurfte dagegen 1 Cub. Centm. zur klaren Lösung 0,25 eines absoluten und 98 volumprocentigen, aber 0,3 C. C. eines 97 und 96 volumprocentigen Alkohols. Alle 4 Lösungen trübten sich durch mehr Alkohol, zu welcher Trübung jedoch um so mehr Alkohol nöthig war, je mehr Wasser derselbe enthielt, auch verschwand dieselbe nicht wieder, selbst wenn dann noch doppelt soviel Alkokol, wie zuvor, zugesetzt wurde. Mit schwächeren Weingeistarten waren bei diesem Oel überhaupt keine klaren Lösungen zu erzielen, doch hatte sich der grösste Theil des Oels gelöst, wenn 1 Vol. des Oels mit 4 Volum eines 94, mit 5 Vol. eines 92, mit 7 Vol. eines 90, mit 9 Vol. eines 88 und mit 10 Vol. eines 86procentigen Alkohols durchgeschüttelt wurde. Aehnlich

verhielten sich auch 2 Oelproben aus einer Dorpater Apotheke, wovon eine vor einigen Jahren aus Dresden bezogen worden war.

Da hiernach vermuthet werden konnte, dass bei Mischungen eines älteren Wachholderbeeröls mit Terpenthinöl das letztere die durch einen grösseren Zusatz von Alkohol eintretenden Trübungen vielleicht verhindere und dadurch eine Verfälschung mit Terpenthinöl nachgewiesen werden könnte, versetzte Dragendorff 1 Volum Wachholderöl mit 1, 3, 7, 19 und 29 Vol. Terpenthinöl und diese 5 Mischungen der Reihe nach allmälig mit absolutem Alkohol, allein dieselben gaben mit wenig davon eine klare Lösung, die sich dann durch mehr Alkohol ebenso, wie bei B, wieder trübte, so dass man daraus eher eine Verfälschung des Terpenthinöls mit Wachholderöl als die des letzteren mit dem ersteren folgern könnte.

4. *Oleum Juniperi ligni.* Eine ältere Probe dieses Oels verhielt sich gegen starken Alkohol ähnlich, wie das Wachholderbeerenöl B, nur war mehr Alkohol erforderlich, um die anfänglich klare Lösung zu trüben. 1 Cub.-Centim. Wachholderholzöl mischte sich mit 0,1 Cub.-Centim. Alkohol von 90 Proc. und darüber klar, mit 0,1 C.-C. Alkohol von 89 Proc. dagegen trübe; die Trübungen traten um so eher ein, je verdünnter der Alkohol war, und zwar erforderte 1 C.-C. Oel 1,2 C.-C. Alkohol von 96 Proc., 0,85 C.-C. Alkohol von 94 Proc., 0,35 C.-C. Alkohol von 92 Proc., und 0,20 C.-C. Alkohol von 90 Procent. — Mischungen dieses Oels mit *Terpenthin-*, *Copaiva-* und *Eucalyptusöl* zeigten gegen 93procentigen Weingeist das folgende Verhalten. 1 C.-C. der Mischung:

Verhältniss	Terpenthinöl	Copaivabalsamöl	Eucalyptusöl
9 : 1	0,1 C.-C. Weing. klare und 0,8 C.-C. trübe Mischung	7,5 C.-C. Weing. machen fast klar	0,1 C.-C. klar 0,9 C.-C. trübe
3 : 1	0,1 C.-C. klare 0,7 C. C. trübe	7,0 C.-C. Weing. fast klar	0,1 C.-C. klar 0,9 C.-C. trübe
1 : 1	0,1 C.-C. klare 0,3 C.-C. trübe	5,0 C.-C. Weing. fast klar	0,1 C.-C. klar 0,9 C.-C. trübe
1 : 9	überhaupt nicht klar	2,8 C.-C. Weing. klar.	überhaupt nicht klar.

5. *Oleum Sabinae.* Von dem *Sadebaumöl* hat Dragendorff 5 Proben A—E untersucht: A war frisch bereitet, B altes und hierzu im luftleeren Raume rectificirtes Oel, C käufliches Oel aus einer Dorpater Apotheke, stark verharzt, D aus Deutschland bezogenes Oel, wahrscheinlich verfälscht, und E—?. Je 1 C.-C. dieser Oele erforderten zur klaren Lösung in Cub.-Centim. eines

Alkohols von	A	B	C	D	E
92 V.-Proc.	2,2	—	0,1	0,2	0,1
91 „	—	—	—	0,2	—
90 „	—	—	0,1	0,4	0,2
89 „	0,4	—	—	0,4	0,3
88 „	—	—	—	0,5	—
87 „	0,6	0,4	0,1	0,6	0,4
86 „	—	—	—	0.65	—
85 „	—	—	—	5,5	0,4
84 „	0,9	1,0	0,1	5,5	0,8
82 „	—	1,2	—	—	0,8
80 „	1,3	—	0,1	—	1,4
78 „	8,3	—	0,8	—	8,0
76 „	—	—	0,1	—	—

Durch Verharzung scheint dieses Oel nach C in Alkohol löslicher zu werden. — Mit Alkohol von 93 Proc. liess sich das Oel nach allen Verhälnissen mischen, und eine Verfälschung desselben scheint durch die Alkoholprobe ermittelt werden zu können, denn 1 Cub.-Centim. eines Gemisches aus 9 Theilen frischen Sadebaumöl mit 1 Theil Terpenthinöl (1. A) brauchte 3 C.-C. eines 80procentigen Alkohols bis zum Eintritt einer klaren Lösung, und 1 C.-C. eines Gemisches von dem käuflichen Sadebaumöl mit Terpenthinöl wie 3 : 1 = 8,6 C.-C., wie 1 : 1 = 10,5 C.-C. und 1 : 3 = C.-C. eines 80procentigen Alkohols.

Ebenso kann eine Vermischung des Sadebaumöls mit Wachholderbeerenöl durch 80proc. Alkohol erkannt werden: Dragendorff vermischte nämlich das selbst dargestellte Sadebaumöl mit dem frischen selbst bereiteten und mit käuflichem Wachholderbeeröl und fand dass, wenn hiervon auch nur 10 Proc. zugesetzt worden waren, 1 Cub.-Centim. der Mischung auch mit 5 C.-C. Alkohol noch keine klare Lösung gab.

6. *Oleum Balsami Copaivae*. Davon hatte Dragendorff selbst 2 Proben dargestellt, die eine A nach der Methode von Oder und die andere B durch eine directe Destillation. Zu einer klaren Mischung waren völlig auf je 1 Cub.-Centim. Oel

Weingeist von	A	B	
100 Proc.	0,15 C.-C.	0,10 C.-C.	
98 „	4,00 „	3,50 „	
96 „	4,70 „	4,20 „	
95 „	6,50 „	6,00 „	(nicht völlig klar)
93 „	10,50 „	— „	(nicht völlig klar)

Hager fand zur klaren Lösung von 1 Theil dieses Oels 50 Theile eines 90procentigen, Schönberg 8 und Blanchett 30 Theile eines 85procentigen Alkohols.

Hiernach kann man erwarten, dass sich die häufiger vorkommenden Verfälschungen anderer Oele mit dem Copaivabalsamöl durch die Alkoholprobe leichter, wie die mit Tempenthinöl wer-

den ermitteln lassen, wie Dragendorff solches auch bei nicht mitgetheilten Versuchen bestätigt fand.

Die von dem frischen Copaivabalsamöl mit absolutem Alkohol erzielte Lösung wurde durch mehr Alkohol nicht trübe, was aber bei dem längere Zeit aufbewahrten Oel stattfand, indem bei dem 5 Jahre lang verwahrten Oele 4 Vol. absoluter Alkohol und 1,3 Volumen eines 89procentigen Alkohols bis zum Eintritt der Trübung erforderlich waren, und verschwindet die Trübung auch nicht wieder, wenn man das 10fache Volum eines 96procentigen Alkohols zusetzt. (Vergl. „Oleum Juniperi baccarum„ S. 413 dieses Berichts.)

7. *Oleum Eucalypti* stand Dragendorff nicht frisch zu Gebote. Eine ihm davon zugängliche Probe liess sich mit 1/10 ihres Volums eines 90procentigen Alkohols klar mischen, wurde aber durch mehr Alkohol trübe. Von einem 98procentigen Alkohol gab schon 1 Tropfen mit 1 C.-C. des Oels eine trübe Mischung. Käme mithin dieses Verhalten jedem käuflichen Eucalyptusöl zu, so würde darin ein Mittel vorliegen, dasselbe in Mischungen nachzuweisen (Vergl. Oleum Juniperi baccarum).

8. *Oleum Citri* gehört zu den in Alkohol schwerer löslichen Oelen und kann daher eine Verfälschung desselben mit Terpenthinöl durch die Alkoholprobe nicht leicht entdeckt werden. Dragendorff prüfte jedoch 4 Proben, A—D; davon war A ein destillirtes und etwa 5 Jahr altes, B war ein frisch destillirtes, C ein gepresstes und D ein gepresstes und 2 Jahre altes Oel. Diese 4 Oelproben liessen sich mit einem mindestens 98procentigen Alkohol nach allen Verhältnissen mischen, aber 1 Cub.-Centm. derselben erforderte zur klaren Lösung von einem

Alkohol von	A	B	C	D	
97 Proc.	—	1,1	0,3	—	C.-C.
96 „	—	—	—	0,1	„
95 „	0,3	1,5	1,5	0,35	„
94 „	0,3	—	—	0,9	„
93 „	—	3,3	3,7	2,0	„
92 „	6,25	—	—	2,8	„
91 „	—	4	6,5	3,4	„
90 „	6,25	—	—	5,0	„
98 „	7,5	—	—	—	„

Vermischt man 1 Volum Citronenöl mit 5 und mit 10 Volumen Copaivabalsamöl, so ist nach der Lösung in absolutem Alkohol eine nachherige Trübung durch mehr von demselben verhindert. Mischungen des Oels D mit Copaivaöl zeigten mit 92procentigen Alkohol ziemlich grosse Löslichkeits-Differenzen, denn 1 Cub.-Centim. der Mischung von 9 Theilen Citronenöl mit

1 Theil Copaivaöl bedurfte 3,3 C.-C. Alkohol von 92 Proc.
3 „ „ „ 4,85 „ „ „ „
9 „ „ „ 6,0 „ „ „ „
27 „ „ „ 9,0 „ „ „ „

aber alle Mischungen gaben nur eine fast klare Lösung. Wegen geringer Uebereinstimmung der Resultate obiger Versuche überlässt Dragendorff eine weitere Verfolgung derselben Anderen, welche echtes Oel zu prüfen Gelegenheit haben.

9. *Oleum Bergamottae* lässt sich wegen seiner Löslichkeit in schwachem Alkohol durch die Alkoholprobe auf Copaivabalsamöl und auf die billigeren Aurantieen-Oele gut prüfen. Dragendorff untersuchte 2 Proben (A und B); die Probe A war aus Deutschland bezogenes echtes Messinaöl, und die Probe B war einer Dorpater Apotheke entnommen. Mit Weingeist von mindestens 93 Proc. waren beide Oele nach allen Verhältnissen klar mischbar, und 1 Cub.-Centim. brauchte zur Lösung:

Weingeist von	A	B
92 V.-Proc.	0,1 C.-C.	0,1 C.-C.
91 „	0,1 „	— „
90 „	0,1 „	0,3 „
89 „	0,1 „	— „
88 „	— „	0,5 „
87 „	0,25† „	6† „
86 „	— „	8† „
85 „	0,35 „	— „
83 „	0,8 „	— „
80 „	0,93 „	— „
78 „	1,15 „	— „
76 „	5† „	— „

Die mit † bezeichneten Lösungen waren nicht ganz klar. Dabei weist Dragendorff nach, dass Vauquelin's Angabe über die Löslichkeit in Alkohol in Handbüchern falsch aufgefasst werde; in den letzteren wird nämlich nach ihm angegeben, dass dass 1 Theil Bergamottöl in 2 Theilen Weingeist von 0,951 und in 28 Theilen von 0,966 spec. Gewicht löslich seyn solle, von denen der erstere ein 40 und der letztere ein 28procentiger seyn würde, nun aber redet Vauquelin von einem Alkohol von 40 und 28° Beaumé, entsprechend 0,83 und 89 spec. Gew.

Das Bergamottöl B sieht Dragendorff als mit einem billigeren Aurantieenöl verfälscht an. — Mischungen von 9 Theilen Bergamottöl mit 1 und mit 3 Theilen Copaivaöl werden mit dem 10fachen Volum eines 78procentigen Alkohols nicht klar, und dieses ist auch nicht der Fall bei gleichen Mischungen mit Citronenöl mit dem 3,3fachen Volum eines 88procentigen Alkohols. — Gemische von 1 Theil Bergamottöl mit 10 Th. Oleum Aurantii dulcis oder amari werden mit der 5fachen Volummenge eines 78procentigen Alkohols nicht klar.

10. *Oleum Aurantii dulcis et amari* sind beide in Alkohol schwer löslich, denn 1 Cub.-Centim. derselben bedurfte zur Lösung von

Alkohol von	Bitteres Oel	Süsses Oel
98 Proc.	0,1 C.-C.	0,15 C.-C.
96 „	0,2 „	0,2 „
95 „	0,3 „	0,65 „
94 „	0,9 „	0,9†† „
93 „	2,0† „	3,5††† „

Die mit † und mit †† bezeichneten Lösungen waren nur fast klar oder trübe und die mit ††† wurde auch mit 3,5 C.-C. Alkohol nicht völlig klar. — Verfälschungen mit Terpenthinöl sind daher durch die Alkoholprobe nicht nachzuweisen, dagegen die mit Copaivaöl (Vergl. Oleum Bergamottae).

11. *Oleum Carvi* ist von Dragendorff ganz besonders seiner Alkoholprobe unterzogen worden, da man gerade bei diesem Oel wohl häufiger, wie bei allen anderen eine zuverlässige Prüfung auf Terpenthinöl beanspruchen dürfte, allein es treten, wie aus den folgenden Versuchen sich ergibt, dabei einige Schwierigkeiten auf. Dragendorff prüfte nämlich zunächst 5 Sorten (A—E) von Kümmelöl auf ihre Löslichkeit in Alkohol und war davon A ein selbstbereitetes, B ein aus Dresden bezogenes und mehrere Jahre lang aufbewahrtes, C ein in Mitau bereitetes sehr schönes, D ein schönes Oel aus Weissenstein und E ein in Leipzig fabricirtes Oel. Zu klarer Mischung bedurfte je 1 Cub.-Centim. davon an

Alkohol von	A	B	C	D	E
87 V.-Proc.	0,3 C.-C.	0,3 C.-C.	—	—	—
86 „	0,45 „	0,45 „	0,45 C.-C.	0,55 C.-C.	0,45 C.-C.
85 „	0,6 „	0,8 „	2,8 „	0,7 „	— „
84 „	0,8 „	4,3 „	— „	0,85 „	0,75 „
83 „	4,6 „	— „	4,0 „	— „	— „
82 „	5,0 „	— „	— „	0,9 „	0,9 „
80 „	— „	— „	— „	1,1 „	— „
78 „	— „	— „	— „	1,5 „	— „
76 „	— „	— „	— „	7,0† „	— „

Die mit † bezeichnete Lösung wurde nicht klar. — 88procentiger und darüber starker Alkokol mischt sich mit Kümmelöl nach allen Verhältnissen klar. — Hager fand dagegen das Kümmelöl erst in der gleichen Gewichtsmenge eines 90procentigen Alkohols löslich. — Bemerkenswerth ist die leichte Löslichkeit der beiden Proben D und E in einem 82procentigen Alkohol, und rührt sie, wie Dragendorff durch noch anderweitige Versuche erkannte, nicht von einer Verfälschung mit Alkohol her, eben so liegt die Ursache davon auch nicht in einem höheren Alter.

Ein 84- bis 87procentiger Alkohol weist, wie folgende Versuche ergeben, eine Verfälschung mit Terpenthinöl nur dann aus, wenn der Zusatz über 10 Procent beträgt, ausgenommen das leicht lösliche Oel D, weil man dabei einen 78procentigen Alkohol anwenden kann, ebenfalls auch das selbst bereitete Oel A mit 78procentigen Alkohol:

a. Mischungen des selbst bereiteten Kümmelöls mit Terpenthinöl im Verhältniss von

Verhältniss		C.-C.		Proc.	
1 : 1	verbrauchten für jedes C.-C.	9,5	C.-C. Alkohol von	86 Proc.	
2 : 1	„ „ „ „	5,5	„ „ „	86 „	
3 : 1	„ „ „ „	3,2	„ „ „	86 „	
10 : 1	„ „ „ „	0,75	„ „ „	86 „	
1 : 9	„ „ „ „	9	„ „ „	85 „	†
1 : 3	„ „ „ „	7	„ „ „	85 „	†
1 : 1	„ „ „ „	5	„ „ „	85 „	†
3 : 1	„ „ „ „	3	„ „ „	85 „	†
9 : 1	„ „ „ „	0,8	„ „ „	85 „	†
7 : 1	„ „ „ „	2,2	„ „ „	84 „	
3 : 1	„ „ „ „	3,2	„ „ „	84 „	

Die mit † bezeichneten Proben waren nicht völlig klar.

b. Mischungen des unter B angeführten Kümmelöls mit Terpenthinöl im Verhältniss von

Verhältniss		C.-C.		Proc.	
1 : 1	bedurften für jedes C.-C.	4,9	C.-C. Alhohol von	87 Proc.	
3 : 1	„ „ „ „	2,2	„ „ „	87 „	
1 : 9	„ „ „ „	8,4	„ „ „	85 „	†
1 : 3	„ „ „ „	6,4	„ „ „	85 „	†
1 : 1	„ „ „ „	4,3	„ „ „	85 „	†
3 : 1	„ „ „ „	1,9	„ „ „	85 „	†
9 : 1	„ „ „ „	0,6	„ „ „	85 „	†
3 : 1	„ „ „ „	7,4	„ „ „	84 „	

Die mit † bezeichneten Lösungen waren fast klar.

c. Mischungen des Kümmelöls von Mitau mit Terpenthinöl im Verhältniss von

Verhältniss		C.-C.		Proc.	
1 : 9	bedurften für jedes C.-C.	7,9	C.-C. Weingeist von	85 Proc.	
1 : 3	„ „ „ „	6,2	„ „ „	85 „	
1 : 1	„ „ „ „	3,8	„ „ „	85 „	
3 : 1	„ „ „ „	0,65	„ „ „	85 „	
4 : 1	„ „ „ „	0,50	„ „ „	85 „	
1 : 1	„ „ „ „	10,0	„ „ „	78 „	†
3 : 1	„ „ „ „	7,3	„ „ „	78 „	†
9 : 1	„ „ „ „	5,0	„ „ „	78 „	†

Die mit † bezeichneten Lösungen waren nicht völlig klar. — Copaivabalsamöl bekundet sich in Kümmelöl leicht, indem 1 C.-C. einer Mischung von 9 Th. des ersteren mit 3,8 C.-C. eines 85-procentigen Alkohols eine fast klare Lösung gab, und eine Mischung von 1 Theil Kümmelöl und 3 Th. Copaivaöl auch mit 8 Vol. desselben Alkohols trübe blieb.

12. *Oleum Menthae piperitae.* Bei diesem wichtigen und nächst dem Kümmelöl wohl am häufigsten mit Terpentinöl verfälschten Oele erscheint die Weingeistprobe zur Entdeckung des letzteren sehr günstig, da das Pfeffermünzöl in einem circa 70procentigen Alkohol noch ziemlich leichtlöslich ist. Zur Prüfung der Löslichkeit lagen Dragendorff nun 5 Proben (A—E) Pfeffermünzöl vor, A war selbst und frisch bereitet, B und C waren englische

Oele aus verschiedenen Bezugsquellen, D ein amerikanisches und E ein deutsches Oel. Alle Proben liessen sich mit 87procentigem und darüber starkem Alkohol nach allen Verhältnissen mischen, und 1 Cub.-Centim. der Oele erfordert von

Alkohol von	A.	B.	C.	D.	E.
86 V.-Proc.	—	—	—	—	0,45 C.-C.
84 „	0,4 C.-C.	—	—	—	0,6 „
82 „	0,55 „	—	—	0,7 C.-C.	0,7 „
80 „	—	0,65 C.-C.	0,7 C.-C.	0,85 „	0,8 „
78 „	—	0,8 „	0,9 „	1,1 „	1,0 „
76 „	1,3 „	0,9 „	—	—	1,0 „
74 „	1,7 „	1,1 „	—	1,2 „	1,0 „
72 „	2,1 „	1,3 „	—	—	1,2 „
70 „	2,2 „	2,1 „	—	1,6 „	2,0 „

Nach Hager bedarf 1 Theil Pfeffermünzöl 1 Theil eines 90- und nach Bag 10 Th. eines 78procentigen Alkohols zur Lösung.

a. Mischungen des selbst bereiteten Pfeffermünzöl mit Terpenthinöl im Verhältniss von

1 : 1 brauchten für 1 C.-C. an Alkohol von 70 % 10 C.-C.
3 : 1 „ „ „ „ „ „ „ 10 „
9 : 1 „ „ „ „ „ „ „ 3,25 „

Die Lösungen blieben trübe.

b. Mischungen des englischen Pfeffermünzöls (B) mit Terpenthinöl im Verhältniss von

1 : 1 brauchten auf 1 C.-C. über 14 C.-C. Alkohol von 78 Proc.
3 : 2 „ „ „ „ 1,3 „ „ „ 78 „
7 : 3 „ „ „ „ 1,1 „ „ „ 78 „
4 : 1 „ „ „ „ 1,0 „ „ „ 78 „
9 : 1 „ „ „ „ 0,9 „ „ „ 78 „
1 : 3 „ „ „ „ 10 „ „ „ 70 „
1 : 3 „ „ „ „ 10 „ „ „ 70 „
3 : 1 „ „ „ „ 6 „ „ „ 70 „
9 : 1 „ „ „ „ 27 „ „ „ 70 „

c. Mischungen des deutschen Pfeffermünzöls (C) mit Terpenthinöl im Verhältniss von

1 : 3 bedurften für 1 C.-C. über 10 C.-C. Alkohol von 70 Proc.
1 : 1 „ „ „ „ 10 „ „ „ 70 „
3 : 1 „ „ „ „ 8 „ „ „ 70 „
9 : 1 „ „ „ „ 2,6 „ „ „ 70 „
3 : 2† „
7 : 3 „ „ „ „ 1,3 „ „ „ 78 „
4 : 3 „ „ „ „ 1,15 „ „ „ 78 „
9 : 1 „ „ „ „ 1,10 „ „ „ 78 „

Die mit † bezeichnete Mischung = 3 : 2 wurde auch mit der 12-fachen Volummenge eines 80procentigen Alkohols nicht klar. — Ein von Droguisten bezogenes, mit Terpenthinöl verfälschtes Pfeffermünzöl konnte selbst mit der 10fachen Volummenge eines 70

bis 78procentigen Alkohols nicht zu einer klaren Lösung gebracht werden. Eben so gaben auch das deutsche und das englische Pfeffermünzöl nach einem Zusatz von Copaivaöl mit der 10fachen Menge eines 70procentigen Alkohols keine klare Lösung.

Im Allgemeinen glaubt Dragendorff daher wohl behaupten zu dürfen, dass ein gutes Pfeffermünzöl mit der 2 bis 2,3fachen Volummenge eines 70procentigen Alkohols eine klare Lösung geben müsse. — Von dem

13. *Oleum Menthae crispae* lagen Dragendorff 3 Proben (A—C) zur Prüfung vor: A war selbst bereitet und frisch, B war aus Dresden bezogen und frisch, C aus Hamburg bezogen und frisch. 1 Cub.-Centim. dieser Oele löste sich in

A	B	C	Alkohol von
—	—	0,15 C.-C.	86 V.-Proc.
—	0,45 C.-C.	0,3 „	84 „
—	0,5 „	0,5 „	82 „
—	0,55 „	0,6 „	80 „
0,9 C.-C.	0,75 „	0,7 „	78 „
1,1 „	0,9 „	1,5 „	76 „
— „	1,0 „	— „	74 „
1,4 „	1,1 „	1,8 „	72 „
1,6 „	4† „	10† „	70 „
— „	— „	— „	68 „
2,7 „	— „	— „	65 „

Die mit † bezeichneten Lösungen blieben jedoch trübe. — Mit einem Alkohol über 86 Proc. ist das Krausemünzöl nach allen Verhältnissen klar mischbar, während Hager dazu die gleiche Menge eines 90procentigen Alkohols nöthig fand.

Ein Gemisch von 6 Volumen des *selbstbereiteten* Krausemünzöl mit 1 Volum Terpenthinöl löste sich in dem 4,25fachen Volum eines 65procentigen Alkohols fast klar auf, und ein Gemisch mit 3 Mal so viel Terpenthinöl gab auch mit seinem 10fachen Volum desselben Alkohols nur eine trübe Lösung. — Terpenthinölreichere Mischungen von Krausemünz- und Lavandelöl sind auch schon an und für sich etwas opalescirend.

Gemische des *käuflichen* Krausemünzöls (B) mit Terpenthinöl in dem Verhältniss von

9 : 1	bedurften	für je	1 C.-C.	0,6 C.-C.	Alkohol	von	84 Proc.
4 : 1	„	„	„	0,65 „	„	„	84 „
7 : 3	„	„	„	0,75 „	„	„	84 „
9 : 1	„	„	„	0,9 „	„	„	78 „
4 : 1	„	„	„	1,1 „	„	„	78 „
7 : 3	„	„	„	üb.10 „	„	„	78 „

Gemische des Krausemünzöls mit Terpenthinöl und Copaivabalsamöl geben, wenn sie auch nur $^1/_{10}$ des letzteren enthalten, selbst mit dem 10fachen Volum eines 72procentigen Alkohols keine

klare Mischungen, und ebenso verhalten sich Mischungen von dem selbst destillirten Krausemünzöl mit $^1/_{10}$ Copaivabalsamöl.

Dragendorff glaubt daher behaupten zu dürfen, dass ein gutes Krausemünzöl für je 1 C.-C. mit 2,5 bis 3 Cub.-Centim. eines 65procentigen Alkohols eine klare Lösung geben müsse.

14. *Oleum* ***Lavandulae*** verhält sich den beiden vorhergehenden Oelen sehr ähnlich. Dragendorff untersuchte 3 Proben (A—C) Lavandelöl, davon war A selbst bereitet und frisch, B ein französisches schon einige Jahr altes und C ein aus einer Dorpater Apotheke entnommenes Lavandelöl. 1 C.-C. der 3 Oele bedurfte zu einer klaren Lösung von einem

Alkohol von	A	B	C
88 V.-Proc.	—	—	0,15 C.-C.
87 „	—	0,25 C.-C.	0,4 „
84 „	—	0,6 „	0,5 „
82 „	0,3 C.-C.	0,6 „	1,0 „
80 „	0,4 „	0,8 „	1,0 „
78 „	0,6 „	0,9 „	5,2 „
76 „	1,2 „	1,05 „	— „
74 „	1,3 „	1,1 „	— „
72 „	— „	1,6 „	— „
70 „	1,6 „	4† „	— „
65 „	2,3 „	— „	— „

Die mit † bezeichnete Lösung blieb trübe. Zeller fand das Lavandelöl mit einem Alkohol von 0,85 und Saussure von 0,83 spec. Gewicht nach allen Verhältnissen mischbar, und Hager erhielt aus 1 Vol. Oel und 1 Vol. Alkohol von 90 Proc. eine klare Mischung.

Von einem Gemisch von 9 Vol. Lavandelöl und 1 Vol. *Terpenthinöl* gab 1 C.-C. mit 5 C.-C. eines 65procentigen Alkohols noch keine ganz klare Lösung, und Mischungen wie 3 : 1 und mehr lieferten mit dem 10fachen Volum eines Alkohols von 65 Proc. noch keine klare Lösung. Ebenso verhielt sich eine Mischung mit $^1/_{10}$ Copaivabalsamöl.

Mischungen des käuflichen Lavandelöls (B) mit Terpenthinöl verlangen zur klaren Lösung für je 1 C.-C., wenn

im Verhältniss	= 1 : 1	9	C.-C. Alkohol von	78 Proc.
„	= 3 : 1	7,8	„ „ „	78 „
„	= 9 : 1	1,0	„ „ „	78 „

15. *Oleum* ***Spicae***, vor einigen Jahren bezogen, bedurfte zur klaren Lösung von 1 C.-C.

0,45	C.-C. Weingeist von	87 Proc.
5,6	„ „ „	82 „
7,5	„ „ „	80 „
12,0	„ „ „	78 „

wonach Dragendorff sich berechtigt glaubt, dasselbe für ein Gemenge von Lavandelöl mit vielem Terpenthinöl zu erklären.

16. *Oleum Rosmarini* war selbst bereitet, zeigte sich in Alkohol ziemlich leicht löslich, denn 1 C.-C. davon gab mit

0,8	C.-C.	Alkohol von	80	Proc.	eine klare Lösung
1,4	"	" "	78	"	" " "
6	"	" "	76	"	" " "
7	"	" "	74	"	" " "
10	"	" "	70	"	nicht ganz klare Lösung.
15	"	" "	65	"	nicht ganz klare Lösung.

Zeller fand dieses Oel in einem 85procentigen Alkohol in jedem Verhältniss löslich; nach Hager soll es sich in der doppelten Menge eines 90procentigen Alkohols, und nach Saussure erst in 40 Theilen eines 71procentigen Alkohols lösen.

Je 1 C.-C. eines Gemisches von 9 Th. Rosmarinöl mit 1 Th. Terpenthinöl bedarf zu klarer Lösung 4,5 C.-C. eines 78procentigen Alkohols, und ist daher eine Verfälschung mit 10 Proc. Terpenthinöl leicht nachzuweisen.

Von einem käuflichen Rosmarinöl, welches Dragendorff auch aus anderen Gründen für verfälscht hielt, brauchte je 1 C.-C.

0,3	C.-C.	Alkohol von	89	Proc.	zu klarer Lösung
4,0	"	" "	85	"	" " "
4,5	"	" "	84	"	" " "
4,5	"	" "	82	"	" " "
7,8	"	" "	78	"	" " "

17. *Oleum Majoranae*. Von einem selbst bereiteten Majoranöl bedurfte je 1 C.-C. zu klarer Lösung

0,1	C.-C.	Alkohol von	82	Proc.
0,8	"	" "	80	"
1,45	"	" "	78	"
6,3	"	" "	76	"

Hager fand 1 Theil dieses Oels erst in 1 Theil eines 90procentigen Alkohols auflöslich.

Gemenge von 9 Theilen Majoranöl und 1 Theil Terpenthinöl gaben mit dem 6fachen Volum eines 78procentigen Alkohols noch keine klare Lösung, wodurch sich eine Verfälschung des ersteren mit dem letzteren leicht bekundet.

18. *Oleum Cajeputi* führte zu einem ähnlichen Resultat. Dragendorff prüfte A ein käufliches grünes und B ein rectificirtes farbloses Oel; beide liessen sich mit Alkohol von über 90 Procent in jedem Verhältniss mischen. Zur klaren Lösung von 1 C.-C. der beiden Oele wurden erfordert.

	A	B
Weingeist von 91 Proc.	0,1 C.-C.	0,1 C.-C.
" " 87 "	0,2 "	0,2 "
" " 85 "	0,4 "	0,4 "
" " 82 "	0,5 "	0,45 "
" " 78 "	0,9 "	0,9 "

	A	B
Weingeist von 74 Proc.	1,2 C.-C.	1,2 C.-C.
„ „ 70 „	1,8 „	1,8 „
„ „ 65 „	2,5 „	2,45 „

Nach Hager soll sich 1 Theil des Oels erst in 1 Theil eines 90procentigen Alkohols auflösen.

Gemische von 9 Theilen sowohl des grünen als auch des rectificirten Cajeputöls mit 1 Theil Terpenthinöl sind auch in dem 10fachen Volum eines 65procentigen Alkohols noch nicht klar löslich.

19. *Oleum Salviae* verhielt sich ähnlich. Das geprüfte Oel war jedoch gekauft und 1 C.-C. desselben bedurfte

1 C.-C. Alkohol von 74 V.-Proc. zu klarer Lösung
1,2 „ „ „ 72 „ „ „ „
1,8 „ „ „ 70 „ „ „ „
1,2 „ „ „ 68 „ „ „ „
2,1 „ „ „ 65 „ „ „ „
6,0 „ „ „ 63 „ „ „ „

Zeller fand es in 85procentigem Alkohol nach allen Verhältnissen (jedoch nicht ganz klar) löslich. Nach Hager soll sich 1 Th. dieses Oels mit 1 Th. eines 90procentigen Alkohols klar mischen.

Mischungen mit 10 Vol. Terpenthin- oder Copaivabalsamöl gaben auch mit dem 10fachen Volum eines 65procentigen Alkohols noch keine klare Lösung.

20. *Oleum Caryophyllorum* ist ebenfalls in Alkohol leicht löslich und daher eine Verfälschung desselben mit Copaivaöl nicht darin zu ermitteln, Dragendorff prüfte ein selbst bereitetes (A) und ein älteres käufliches Oel (B). Je 1 C.-C. davon verbrauchte zur Lösung von einem

	A	B
Alkohol von 72 Proc.	0,85 C.-C.	0,8 C.-C.
„ „ 70 „	1,10 „	1,0 „
„ „ 68 „	1,35 „	1,2 „
„ „ 65 „	1,60 „	1,6 „
„ „ 63 „	1,80 „	1,8 „
„ „ 60 „	2,70 „	2,4 „

Eine Mischung von 10 Theilen Nelkenöl und 1 Copaivaöl gibt mit der 10fachen Volummenge eines 60procentigen Alkohols eine noch trübere Lösung.

21. *Oleum Cinnamomi acuti* verhält sich gegen Alkohol dem Nelkenöl sehr ähnlich. 1 C.-C. käufliches Oel gibt eine klare Lösung mit

0,9 C.-C. eines Alkohols von 76 Proc.
1,0 „ „ „ „ 74 „
1,3 „ „ „ „ 72 „
1,5 „ „ „ „ 70 „
2,0 „ „ „ „ 68 „
3,0 „ „ „ „ 65 „

Ein Gemisch von 9 Theilen dieses Zimmetöls mit 1 Theil Copaivaöl bildet mit der 10fachen Menge eines 65procentigen Alkohols noch keine klare Lösung.

22. *Oleum Cinnamomi Cassiae* stimmt mit dem vorhergehenden Oel fast ganz überein, denn 1 C.-C. davon gab eine klare Lösung mit

0,3	C.-C.	eines	Alkohols	von	78	Proc.
0,8	„	„	„	„	76	„
0,9	„	„	„	„	74	„
1,1	„	„	„	„	72	„
1,4	„	„	„	„	70	„
2,0	„	„	„	„	68	„
3,0	„	„	„	„	65	„

Ein Gemisch von 95 Theilen Cassienöl und 5 Th. Copaivaöl gibt mit dem 3fachen, und ein Gemisch von 90 Theilen des ersteren und 10 Theilen des letzteren mit dem 10fachen Volum eines 65procentigen Alkohols noch keine klare Mischung.

Oleum Absinthii. Bei einer fractionirten Rectification des rohen *Wermuthöls* haben Beilstein & Kupffer (Berichte der deutsch. chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 1183) erhalten:

1. *Einen Kohlenwasserstoff* (Terpen), welcher unter +160° davon abdestillirte;

2. *Absinthol*, welches bei +195° siedet, welches sie aber nicht so rein erzielen konnten, dass die Resultate einer Analyse völlig mit der Formel $C^{20}H^{32}O^{2}$ übereinstimmten, in Folge welcher dasselbe mit Lauruscampher isomerisch oder polymerisch ist, und welche sowohl Leblanc, Cahours und Schwanert, als auch kürzlich Gladstone (Jahresb. für 1872 S. 457) dafür gefunden haben, so dass sie die Richtigkeit derselben keineswegs in Zweifel ziehen wollen.

3. *Ein tief blaues Oel*, welches zwischen +270 und 300° siedet, und welches sowohl mit dem blauen Oel in Kamillenöl als auch mit dem blauen Brenzöl von Galbanum (Jahresb. für 1871 S. 393) und nach Gladstone mit dem blauem Oel in Oleum Millefolii völlig übereinstimmt.

Das Absinthol unterscheidet sich chemisch von dem Lauruscampher, dass es mit Salpetersäure keine Camphersäure hervorbringt, dass es beim Zusammenschmelzen mit Kali viel Harz, aber keine Säure erzeugt, und dass es beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure keine Camphercarbonsäure bildet, wogegen es aber mit dem Lauruscampher darin übereinstimmt, dass es mit Schwefelphosphor reichlich Cymol zu erzeugen vermag, welcher Körper mit dem aus Campher identisch ist.

Oleum Aurantiorum (Portugal). Dieses Oel ist von Wright (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. IV, 311) untersucht worden.

Wird dasselbe der Destillation unterworfen, so destilliren bis zu + 180° über 97 Procent eines sauerstofffreien Oels $= C^{20}H^{32}$ davon ab, dessen Siedepunkt dann constant + 178° ist. Von + 180 bis zu + 220° geht ein sauerstoffhaltiges Oel $= C^{20}H^{32}O^{2}$ über, und dann ist der Rückstand ein weiches Harz $= C^{40}H^{60}O^{6}$ gemengt mit einer bei + 240 — 250° destillirenden Substanz $= C^{80}H^{128}O^{10}$.

Das Oel $= C^{20}H^{32}O^{2}$ hat die merkwürdige Eigenschaft, dass es beim Erhitzen ohne Veränderung seine Zusammensetzung einen höheren Siedepunkt annimmt und schliesslich in ein nicht flüchtiges Harz übergeht, ähnlich wie das folgende Oel der Muscatnüsse.

Das sauerstofffreie Oel $= C^{20}H^{32}$ nennt Wright *Hesperiden*, und enthält dasselbe *kein* Cymol $C^{20}H^{28}$, aber es kann darin eben so, wie Terpenthinöl (Jahresb. für 1872 S. 461), verwandelt werden, wenn man es mit Brom zusammenbringt, welches davon mit Erhitzung gebunden wird zu $C^{20}H^{32}Br^{2}$, und wenn man dieses Bromhesperiden der Destillation unterwirft, bei der sich dasselbe nach

$$C^{20}H^{32}Br^{2} = \begin{cases} 2HBr \\ C^{20}H^{28} \end{cases}$$

gerade auf in 2 Atome Bromwasserstoff und in 1 Atom wahres *Cymol* spaltet, indem es mit dem Cymol aus Oleum Cumini völlig identisch ist.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäure kann das Hesperiden zu einen Oel $= C^{20}H^{32}O^{2}$ oxydirt werden, welches mit dem natürlichen sauerstoffhaltigen Oel im Orangenöl identisch ist, und hat sich dasselbe darin wahrscheinlich aus dem Hesperiden mit dem Sauerstoff der Luft erzeugt, zumal seine Quantität ja nur eine geringe ist.

Salpetersäure wirkt auf das Hesperiden sehr heftig ein, und unter Entwickelung von rothen Dämpfen erzeugt dabei sich, ausser Oxalsäure etc., eine neue Säure, welche Wright *Hesperisicsäure* nennt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{40}H^{52}O^{34} + 4HO$. Dieselbe bildet eine Honigähnliche Masse, welche allmälig krystallinisch wird.

Mit *Jodwasserstoffsäure* bildet das Hesperiden eine flüssige Verbindung, die sich bei einer Destillation theilweise zersetzt.

Oleum nucum moschatarum. Dieses Oel, welches bekanntlich (Jahresb. für 1864 S. 85) mit dem Oel aus der Muscatblüthe identisch ist, ist von Wright (Pharmac. Journ. and Transact 3 Ser. IV, 311) mit sehr interessanten Resultaten chemisch untersucht worden.

Bei einer Rectification liess es etwa 2 Proc. eines weichen Harzes $= C^{80}H^{112}O^{10}$ zurück, während zunächst ein bei + 163° siedendes Tereben und wahres *Cymol* $= C^{20}H^{28}$ davon abdestillirte; auf diese Kohlenwasserstoffe folgten dann 1) Gladstone's Myristicol $= C^{20}H^{28}O^{2}$, aber richtiger $= C^{20}H^{32}O^{2}$, indem

es dasselbe Oel ist, welches Wright aus dem Orangenöl erhielt und wie dieses beim Erhitzen nicht allein einen höheren Siedepunkt annahm, sondern sich auch zuletzt in ein Harz verwandelte, und 2) zwei sauerstoffhaltige Oele, wovon das eine bei $+260-280°$ und das andere bei $+280-290°$ überging, beide polymerische Formen von der Formel $C^{20}H^{26}O^{2}$.

Beim Erhitzen mit Zinkchlorür spaltet sich das Myristicol nach der Gleichung

$$C^{20}H^{32}O^{2} = \begin{cases} 2HO \\ C^{14}H^{28} \end{cases}$$

in 2 Atome Wasser und in 1 Atom wahres *Cymol*, wobei jedoch ein Theil von dem Myristicol in eine nicht flüchtige harzige Masse übergeht und zwar nach

$$2C^{20}H^{32}O^{2} = \begin{cases} 2HO \\ C^{40}H^{60}O^{2}, \end{cases}$$

unter Abgabe von Wasser, welches Product als ein Zwischenglied von Myristicol und Cymol angesehen werden kann.

Wird dagegen das Myristicol $= C^{20}H^{32}O^{2}$ mit Phosphorsuperchlorid $= PCl^{5}$ behandelt, so verwandelt es sich damit nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{32}O^{2} \\ PCl^{5} \end{matrix}\right\} = \begin{cases} HCl \\ PCl^{3}O^{2} \\ C^{20}H^{30}Cl \end{cases}$$

in Salzsäure, Phosphoroxychlorür und in eine Chlorverbindung $= C^{20}H^{30}Cl$, welche beim Erhitzen in Salzsäure und wahres Cymol zerfällt.

Der Tereben des Muscatöls $= C^{20}H^{32}$ geht mit Brom eine Verbindung $= C^{20}H^{32}Br$ ein, welche sich ebenfalls beim Erhitzen in Bromwasserstoff und in wahres Cymol spaltet.

Hiernach sind die von Schacht (Jahresb. für 1862 S. 193 und für 1864 S. 230) bei der Untersuchung des Macisöls erhaltenen Resultate in einem etwas veränderten Sinn aufzufassen.

In analoger Art dürfte sich das Cymol wohl aus allen Terebenen hervorbringen lassen. — Ueber das sogenannte

Myristicin oder ***Muskatstearopten***, welches nach Schacht (Jahresb. für 1862 S. 193) nicht zu existiren schien, gibt Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharm. pro 1873 S. 437) Folgendes an:

„Das in höchst geringer Menge aus grossen Quantitäten des ätherischen Oels der Muscatnüsse sowohl von Myristica fragrans als auch von M. tomentosum zu gewinnende Stearopten, Myristicin genannt, soll nach den älteren in der chemischen Literatur seit Jahrzehnten fortgeführten Angaben in Wasser leicht löslich seyn."

„Ich habe dasselbe aus Weingeist schön krystallinisch erhalten in äusserst leichten Schüppchen, deren Form nicht zu bestimmen ist. Trotz eines sehr oft wiederholten Umkrystallisirens besitzen sie stets fort denselben Muscatgeruch, sie schmelzen bei $+54°$ und lösen sich, wie zu erwarten war, in Wasser durchaus

nicht auf, sondern nur in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Substanzen dieser Klasse. Von Eisessig wurden sie unter anfangs rother Färbung aufgenommen."

„In diesen wenigen Beobachtungen liegen schon, wie man sieht, fast eben so viele Widersprüche mit den bisherigen Angaben über dieses Stearopten. Auch die Zusammensetzung ist eine andere als die von Mulder gefundene. Vier in meinem Laboratorium von Hrn. Buri ausgeführte Analysen ergaben 75,4 Proc. Kohlenstoff und 12,28 Proc. Wasserstoff als Mittel der 4 Analysen. Um indessen eine Formel mit einigem Rechte aufstellen zu können, werde ich trachten, Derivate von diesem Stearopten zu untersuchen."

Oleum Calami. Aus dem flüchtigen *Calmusöl* hat Kurbatow (Berichte der deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin VI, 1210) zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe isolirt, welche jedoch beide nach der Formel $C^{20}H^{32}$ zusammengesetzt sind und entweder isomerisch oder polymerisch sind.

Der *eine* destillirt schon bei + 158 bis 159° in ansehnlicher Menge davon ab, ist wasserklar, riecht terpenthinartig, löst sich in Alkohol und Aether, hat 0,8793 spec. Gewicht bei 0° und verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas zu einer krystallinischen, bei + 65° schmelzenden Masse.

Der *andere* destillirt hinterher bei +240 bis 270° und siedet nach sorgfältiger Fractionirung bei + 250 bis 255°. Er ist dann bläulich gefärbt, welche Färbung aber beim Kochen mit Natrium verschwindet und darauf siedet er bei +255 bis 258°, löst sich schwer in Alkohol und Aether, und vereinigt sich mit trocknem Salzsäuregas.

Oleum Rosarum. Zur Unterscheidung des *Rosenöls* von dem Oel aus Pelargonium odoratissimum gibt ein ungenannter „*Elève de Pharmacie*" in der „Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie XI, 14" den verschiedenen Geruch und das ungleiche Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure in folgender Weise an:

Der *Geruch* des *Pelargoniumöls* ist stark und rosenartig, wird aber zuletzt dem von Oelkuchen (Tourteau) ähnlich, während der von *Rosenöl* schwächer, gleichbleibend angenehm und fast ätherisch ist.

Die Reaction mit den *Säuren* vollzieht sich, wenn man einige Tropfen beider Oele, aber jedes für sich, in einer Proberöhre in 94procentigem Alkohol löst und jeder der beiden Lösungen $1/5$ ihres Volums concentrirter Schwefelsäure zufügt: von dem *Rosenöl* erzeugen sich dann 3 über einander gelagerte ungleich gefärbte Schichten, deren oberste schwach getrübt ist, während die mittlere intensiv orangeroth und mit einer weisslichen Haut überdeckt erscheint, und die unterste reine und klare Schwefelsäure betrifft. Das *Pelargoniumöl* erzeugt dabei auch wohl 3 Schichten,

aber die zwischen der mittleren und obersten auftretende Haut ist weit stärker und undurchsichtiger, und die unterste erscheint rein und wenig roth gefärbt.

Beim *Durchschütteln* der 3 Schichten wird das *Rosenöl* dunkel röthlich braun und das Pelargoniumöl schwärzlich gelb. — Die beiden Mischungen sind dann im Anfühlen seifenartig und im Geruch mit Leder zu vergleichen. Setzt man den beiden halb so viele Salpetersäure (wie stark?) zu, als Schwefelsäure angewandt wurde, so erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen durch sich entwickelnde Untersalpetersäure, und nach Beendigung der Reaction hat das Liquidum von *Rosenöl* eine hellrothe Farbe und einen Geruch von Salpeteräther, während das von *Pelargoniumöl* zwar auch nach Salpeteräther riecht, aber schwarz erscheint und oben an den Seitenwänden der Glasröhre eine gelbliche Masse ausgeschieden hat, welche weich, klebend und harzig ist, keinen Geruch besitzt, aber terpenthinartig schmeckt, sich nicht in Wasser aber in Alkohol löst, sowie auch in Schwefelsäure mit schwarzrother Farbe.

Oleum Sinapis. Die Prüfung des *Senföls* mit concentrirter Schwefelsäure auf Schwefelkohlenstoff findet Luck (Zeitschrift für analyt. Chemie XI, 410) aus dem Grunde ungenügend, als Chloroform, Petroleum, Benzin, Cyanallyl und viele andere flüssige Kohlenwasserstoffe dem Senföl die Eigenschaft ertheilen, mit der Schwefelsäure ein *trübes* Gemisch zu geben, während dieses bekanntlich klar und ungefärbt ausfallen muss. Man kann also diese Prüfung (Jahresb. für 1871 S. 399) nur als einen leicht und rasch ausführbaren Vorversuch ansehen, ob die genannten Körper überhaupt vorhanden sind, um dann, wenn es erforderlich ist, den die trübe Lösung begründenden fremden Körper auf seine Natur weiter zu verfolgen, wie solches nun Luck für vermutheten Schwefelkohlenstoff ermittelt, und gründet er die Nachweisung desselben auf die lange bekannte Eigenschaft, mit einer Lösung von Kali in Alkohol xanthogensaures Kali zu bilden, welches mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine sehr kennzeichnende Reaction hervorbringt. Aber dazu muss der Schwefelkohlenstoff erst aus dem Senföl isolirt werden und dies bewirkt Luck durch Abdestillation, indem das Senföl erst bei +151° und der Schwefelkohlenstoff schon bei +48° siedet, der letztere also davon leicht vorab destillirt.

Die Destillation geschieht mittelst eines kleinen Kölbchens, welches etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, in welches einige Platinschnitzel eingeworfen worden sind. In dem Hals des Kölbchens sind mittelst eines Korks 2 Glasröhren eingeschoben, *eine enge* unten mit dem Kork endigende und aussen etwas seitwärts gebogene zum Wegführen der Wasserdämpfe, und eine *etwas weitere* unten zugeschmolzene und oben offene, um 1/2 bis 1 C.-C. des zu prüfenden Senföls für die Destillation aufzunehmen, welche daher in dem Kolben bis nahe über die Oberfläche des Wassers

hinab eingeschoben worden ist, und in deren obere Oeffnung mittelst eines Korks eine heberförmig gebogene und mit dem Kork endigende Kühlröhre eingeschoben worden ist, deren abwärts gebogener und in eine engere Spitze ausgezogener Schenkel mittelst eines Korks in eine weitere unten zugeschmolzene Röhre als Vorlage bis auf 1/4 ihrer Länge eingeschoben worden ist; an diesem letzten Kork ist eine kleine Kerbe angebracht, durch welche die sich ausdehnende Luft entweichen kann; in diese Röhren-Vorlage bringt man einige Tropfen reines Wasser; die erwähnte Heberförmige Kühlröhre wird mit schmalen Leinwandstreifen umwickelt, und diese während der Destillation mit kaltem Wasser nass erhalten.

Ist nun der Apparat so hergestellt und das Senföl in die dafür bezeichnete Röhre eingebracht worden, so erhitzt man das Wasser im Kölbchen bis zum Sieden; beträgt der Gehalt an Schwefelkohlenstoff 4 bis 6 Procent, so sammeln sich sehr bald kleine Tröpfchen in der Kühlröhre, welche aus der Spitze derselben in das Wasser der Röhren-Vorlage fallen und darin untersinken. Bei einem geringeren Gehalt kann es vorkommen, dass die kleinen Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff in dem heberförmigen Kühlrohr hängen bleiben. Im ersteren Falle zieht man nach vollendeter Destillation die Röhren-Vorlage ab, sucht durch Löschpapierstreifen das Wasser von dem darunter befindlichen Schwefelkohlenstoff möglichst wegzunehmen, fügt zu diesem 1/2 bis 1 C.-C. einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, säuert nach kurzer Zeit der Einwirkung die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure an und setzt dann einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu: es wird, wenn Schwefelkohlenstoff vorhanden, dadurch ein citronengelber Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxyd erfolgen, der seine Farbe nicht verändert.

War nichts Verdächtiges in die Röhren-Vorlage abgetropft, oder hingen in dem engeren Kühlrohr kleine Tröpfchen oder oder waren auch solche nicht klar sichtbar, so zieht man nach Beendigung der Destillation das Kühlrohr sofort ab, lässt durch dasselbe direct die Lösung von Kali in Alkohol laufen, fängt dieselbe auf und verfährt damit wie vorhin.

Bei der Destillation kann es auch wohl vorkommen, dass, wenn das Senföl rein war, sich kleine Tröpfchen von Senföl in der Kühlröhre zeigen, aber dieselben erzeugen in der angeführten Art kein citronengelbes xanthogensaures Kupferoxyd, sondern nur eine weissliche Trübung vielleicht von Kupfercyanür, erzeugt aus etwa vorhandenem Cyanallyl.

Diese Prüfung hat den Vortheil, dass man nur wenig Senföl dazu nöthig hat und dasselbe nicht allein gar nicht verliert, sondern sogar reiner zurückbleibt. — Aehnlich wird man auch Chloroform, Benzin und andere sehr flüchtige Verfälschungen von dem Senföl vorabdestilliren und dann constatiren können, ohne Senföl dabei zu verlieren. In wie weit man ein mit solchen

flüchtigen Körpern verfälschtes Senföl durch partielle Destillation davon befreien kann, verdient untersucht zu werden.

Oleum Unonae odoratissimae. Das so lieblich riechende und daher ungeachtet seines hohen Preises doch bald zu den feinsten Parfüms verwandte sogenannte *Ylang-Ylangöl* (Jahresb. für 1868 S. 166), welches auch *Alan-Gilanöl* genannt wird, ist von Gal (Compt. rend. 16. Juni 1873) chemisch untersucht worden.

Das Oel hat 0,980 spec. Gewicht bei + 15°, rotirt nach links, ist unlöslich in Wasser, völlig löslich in Aether und nur theilweise in Alkohol löslich. Der etwa 1/4 von dem Oel betragende in Alkohol unlösliche Theil löst sich in Aether und die Lösung lässt beim Verdunsten eine durchsichtige halb flüssige Masse zurück. Salpetersäure wirkt heftig auf das Oel ein und aus der Lösung scheidet Wasser eine harzige Masse ab Zweifach-schwefligsaures Natron wirkt nicht auf das Oel ein, aber mit starker Kalilauge erfährt es in der Wärme eine Art von Verseifung und nach wiederholter Behandlung damit lässt das Oel schliesslich eine in Wasser unlösliche Substanz zurück, während Salzsäure aus der Kalilauge einen festen krystallinischea Körper abscheidet, der sich leicht in siedendem Wasser auflöste und daraus, nach dem Abfiltriren einer geringen Menge von einer harzigen Materie, beim Erkalten in perlglänzenden Blättchen wieder ausschied, und der sich in allen Beziehungen als Benzoësäure erwies. Der in der Kalilauge unlösliche Theil des Oels lieferte beim Destilliren mit Wasser ein Oel, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei + 175° zu sieden begann und dann einen immer höheren Siedepunkt bis zu + 300° annahm. Wegen dieses hohen Siedepunkts hielt es Gal für nutzlos, durch fractionirte Rectificationen constant siedende Theile daraus zu gewinnen, und er betrachtet es als ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, wie solche gewöhnlich in ätherischen Oelen vorkommen. Beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure erzeugte es jedoch unter heftiger Reaction ein Liquidum, welches nicht mehr wie das ursprüngliche Oel roch. Phosphorjodid wirkte ebenfalls heftig darauf ein, indem dabei ein in Wasser untersinkendes, piquant riechendes Liquidum überdestillirte.

Gal ist zu der Annahme geneigt, dass das Oel wohl ein Benzoësäure-Aether von einem oder mehreren Alkoholen seyn könne, deren Erzeugung daraus mit Kali und Abdestillation ihm aber nicht glücken wollte.

Das Ylang-Ylangöl kann völlig destillirt werden, ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen; die Destillation beginnt bei + 160° und endet mit + 300°, und ist es daher offenbar ein Gemisch von mehreren Körpern. In der ohne Verkohlung vor sich gehenden Destillation hätten wir aber ein schönes Verfahren, das Oel auf Verfälschuug mit andern Oelen zu prüfen.

b. Olea empyreumatica. Brenzliche Oele.

Kreosotum. Auf die im vorigen Jahresberichte S. 442 mitgetheilte kurze practische Methode zur Unterscheidung des Phenyl-Alkohols von *Kreosot* hat Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 91) eine auf weitere Versuche gegründete ausführliche Erörterung einiger der Reactionen folgen lassen, welche uns zu Gebote stehen, wenn wir nicht allein die beiden genannten Körper von einander unterscheiden sondern auch wechselseitig den einen auf eine Beimischung von dem andern prüfen wollen, welche letztere Aufgabe zu lösen eben so schwierig fällt als besonders wichtig ist, seitdem wir entschieden wissen, dass Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) und Kreosot zwei chemisch und therapeutisch ganz verschiedene Dinge sind und das letztere so häufig durch den ersteren ganz substituirt oder mehr oder weniger verfälscht wird.

Die in dem citirten Jahresberichte angeführte Reaction mit Eisenchlorid, Alkohol und Wasser hat Flückiger ganz vortrefflich befunden, wenn es sich nur um die Unterscheidung des Phenyl-Alkohols von dem Kreosot in getrennter reiner oder nahezu reiner Gestalt handelt, wogegen sie aber völlig in Stich lässt, wenn man Gemische von beiden constatiren will, und löst auch dieses Problem weder die Ph. helvetica noch die Ph. germanica durch die von denselben dazu vorgeschriebenen Prüfungsweisen in irgend befriedigender Weise. Vermischt man z. B. Phenyl-Alkohol und Kreosot zu gleichen Theilen, und prüft man das Gemisch nach der in die Ph. helvetica aufgenommenen Vorschrift von Flückiger, so entsteht noch nicht einmal eine vorübergehende blaue Färbung. Diese Prüfung erscheint ferner dadurch noch illusorischer, als Flückiger ein Kreosot von Gehe et C. in Dresden in die Hände bekommen zu haben angibt, welches ungeachtet seines entschiedenen Kreosotgeruchs doch die Eisenreaction auf Phenyl-Alkohol zwar weniger beständig aber doch in einer Reinheit gab, dass man es danach als unzulässig hätte erklären müssen. Es entstand daher die Frage, ob dieses Kreosot wirklich mit Phenyl-Alkohol verfälscht sey, oder ob es doch recht war, aber durch eine ungenügende Reinigung noch einen fremden Körper beigemengt behalten habe, der die blaue Reaction bewirkte?

Um hierüber nun Aufschluss zu erhalten, unterzog Flückiger das fragliche Kreosot der von Lex (S. 407 dieses Berichts) angegebenen Reaction auf Phenyl-Alkohol mittelst Ammoniak und Chlorkalklösung oder Brom oder Chlor etc.; allein die für Phenyl-Alkohol sprechende *blaue* Färbung trat nicht auf, sondern statt derselben nur eine braune Missfarbe, wie sich dieselbe auch bei einem reinen und Eisenchlorid nicht blau färbenden Kreosot erzeugte. Es entstand also weiter die Frage, ob nicht das vorhandene wahre Kreosot die Bildung des blauen Products aus dem Phenyl-Alkohol verhindert, oder ob der in dem Kreosot möglicherweise vorhandene und unabgeschieden gebliebene fremde Körper

zwar mit dem Eisenchlorid ein blaues Product hervorbringt, dagegen nicht durch die Reaction von Lex?

Diese letztere Alternative zeigte sich dann, wiewohl nur sehr beschränkt, als richtig dadurch, das Flückiger das Kreosot, welches bei der Reaction nach Lex kein blaues Product hervorbrachte, mit $^1/_{50}$ Phenyl-Alkohol vermischte und nun die Lex'sche Reaction damit vornahm, indem jetzt neben den braunen Producten von der Einwirkung der Chlorkalklösung auch blaue oder blaugrüne Streifen auftraten, aber sehr deutlich nur, wenn die Reaction in folgender Art gemacht wurde: die Flüssigkeit wird mit $^1/_4$ ihres Volums Ammoniakliquor erwärmt, in eine grosse Porcellanschale gegossen und darin so umherfliessen gelassen, dass dieselbe reichlich damit überfeuchtet wird; dann wird die Flüssigkeit wieder ausgegossen und in dem Raum der Schale ein offenes Gefäss mit Brom so eingehalten, dass der daraus hervorkommende Bromdampf von den an den Seitenwänden der Schale sich ansammelnden und daran hinabfliessenden Tropfen der Probeflüssigkeit aufgenommen wird; hat man nun reinen Phenyl-Alkohol angewandt, so färben sich dieselben an den Berührungsstellen schön und rein blau, während das Kreosot unter diesen Umständen braune oder nur schmutzig grüne Färbungen hervorbringt; ist dem Kreosot aber Phenyl-Alkohol beigemischt, so tritt die dem letzteren zukommende blaue Färbung um so klarer hervor, je grösser der Gehalt an Phenyl-Alkohol, aber mehr als $^1/_{40}$ des letzteren in dem Kreosot dürfte man auf diese Weise wohl noch erkennen können, während bei geringeren Mengen die Sicherheit aufhört.

In dieser Art angestellt lässt die Lex'sche Reaction nach Flückiger nichts zu wünschen übrig und erklärt er sie für die geeignetste, wenn man höchst geringe Mengen von Phenyl-Alkohol nachweisen will, und darüber, dass die Empfindlichkeit noch weit über die Angaben von Landolt und Salkowsky hinausgeht, geben folgende Verhältnisse einen hinreichenden Begriff:

Bringt man 1 Tropfen Phenyl-Alkohol in eine geräumige Porcellanschale, erwärmt mit viel oder wenig überschüssigem Ammoniakliquor, so kann man die Flüssigkeit aus der Schale ausgiessen, ohne die Reaction mit dem hängenbleibenden Rest darin zu beeinträchtigen, indem durch einfliessenden Bromdampf die blaue Färbung noch völlig deutlich hervorkommt. Löst man ferner 1 Theil Phenyl-Alkohol in 20000 Theilen Wasser und fügt man nach dem Erwärmen einige Tropfen Ammoniakliquor hinzu, so erfolgt durch Bromdampf allerdings sogleich keine Veränderung, aber nach einer Stunde erscheint die Flüssigkeit deutlich blau, sobald sie nur einige Centimeter mächtig ist. In diesem Falle darf man aber das Brom nicht in Tropfen hinzubringen, weil sonst durch den Ueberschuss an Brom eine grünliche Missfarbe entsteht, sondern man muss nur Bromdampf zu der Probeflüssigkeit fliessen lassen und dies nach Bedürfniss wiederholen.

Die von **Landolt** angegebene Reaction (Jahresb. für 1872 S. 381) mit Bromwasser fand **Flückiger**, gleichwie auch schon **Landolt** selbst, nur bedingungsweise brauchbar, indem auch viele andere Körper sich gegen Bromwasser ähnlich verhalten.

Eben so fand **Flückiger** auch die von **Plugge** (Jahresb. für 1872 S. 593) angegebene Reaction (rothe Färbung durch salpetersaures Quecksilberoxydul bei Gegenwart von Spuren salpetriger Säure) zwar richtig und höchst empfindlich, aber dadurch ganz unzuverlässig, das Kreosot sich dagegen nicht wesentlich verschieden verhält.

Sodann erinnert **Flückiger** auch an die von ihm gemachte Beobachtung (Jahresb. für 1872 S. 369), dass Chinin mit Ammoniak und Brom ein blaues oder blaugrünes Product hervorzubringen vermag, jedoch mit dem Bemerken, dass das Chinin hierbei wohl keine Illusionen veranlassen dürfte. (Vergl. den Artikel „Thymyl-Alkohol" S. 410 d. Ber.)

Ebenso hat **Flückiger** die Angabe von **Williams** (Jahresb. für 1872 S. 470), nach welcher eine Lösung von Phenyl-Alkohol in Ammnoiakliquor schon allein an der Luft eine blaue Farbe annehmen soll, einer Nachprüfung unterworfen und gefunden, 1) dass zwar eine Färbung entsteht, aber eine so entschieden violette, dass sie mit der unter gleichzeitiger Mitwirkung von Brom durchaus nicht verwechselt werden kann, und 2) dass bei einer gewissen Verdünnung, wenn man z. B. 1 Theil Phenyl-Alkohol in 4500 Theilen Wasser löst und dann Ammoniakliquor zusetzt, auch jene violette Färbung nicht mehr eintritt.

So ausgezeichnete Reactionen uns also zur Entdeckung und Constatirung von Phenyl-Alkohol auch vorliegen, eben so wenig zuverlässig und empfindlich sind sie für denselben bei Gegenwart von Kreosot und überhaupt folgt aus vorstehenden Versuchen:

1. dass eine nach **Flückiger's** Operationsweise (Jahresb. für 1872 S. 442) mit Eisenchlorid, Alkohol und Wasser beim Kreosot hervorgerufene blaue Färbung kein unbedingter Beweiss für einen Gehalt an Phenyl-Alkohol in demselben ist, namentlich dann nicht, wenn sie nach einigen Stunden oder schon früher in Braun übergeht.

2. Eben so wenig kann ein Ausbleiben der blauen Färbung als ein Beweis für die Abwesenheit von Phenyl-Alkohol gelten.

3. Vor der Reaction mit Eisenchlorid hat die mit Ammoniak und Brom einen entschiedenen Vorzug, und besteht in dieser Reaction auch das kennzeichnendste Mittel für den Phenyl-Alkohol.

4. Daneben behalten die Reactionen von **Lex**, **Landolt** und **Plugge** ihren Werth zur Bestätigung, zu welcher auch der ungleiche Geruch von Kreosot und Phenyl-Alkohol, weniger die verschiedene Löslichkeit derselben in Wasser benutzt werden können.

5. Kleine Mengen von Phenyl-Alkohol im Kreosot zu entdecken und zu constatiren, ist ein noch ungelöstes Problem.

Bis auf Weiteres schlägt Flückiger vor, die Prüfung des Kreosots auf Phenyl-Alkohol in Pharmacopoeen so zu fassen: Das Kreosot wird mit gleich vielem Ammoniakliquor und dem 1000fachen Volum Wasser einmal aufgekocht und zu der erkalteten Flüssigkeit dampfförmiges Brom unter Umschwenken fliessen gelassen, es darf dann weder sogleich noch nach einigen Stunden keine reine blaue Färbung entstehen.

Als Flückiger diese wichtige Arbeit bereits zum Druck schriftlich redigirt hatte, fiel ihm noch eine ältere, vermuthlich aus einer rheinischen Fabrik herstammende Probe von Kreosot in die Hände; er vermischte dieselbe mit gleich vielem Phenyl-Alkohol und unterwarf das Gemisch der Prüfung auf den letzteren sowohl mittelst Eisenchlorid, als auch nach Lex mit Ammoniak und Brom, allein er war nicht im Stande, den nun wirklich und reichlich vorhandenen Phenyl-Alkohol durch diese Reactionen deutlich und sicher in dem Kreosot zu erkennen. Man ersieht also daraus am besten, wie mächtig und merkwürdig das Kreosot die Reactionen auf Phenyl-Alkohol zu beeinträchtigen vermag, und, wenn man noch nicht einmal im Stande ist, im Kreosot die Hälfte seines Gewichts Phenyl-Alkohol sicher nachzuweisen, wie nothwendig es noch ist, eine brauchbare Prüfungsweise aufzusuchen, da beide Körper doch chemisch und therapeutisch wesentlich verschieden sind.

Die im vorigen Jahresberichte S. 467 angeführte Prüfung käuflicher Proben von Kreosot mit Glycerin von Sander ist jetzt specieller in dem „Proceedings of the Americ. Pharmac. Association pro 1872 S. 244) mitgetheilt worden. Es lagen ihm dazu 4 Proben von Kreosot vor, nämlich 1 von Merck, 2 von Bullock & Crewshaw, wovon die eine aus Buchenholztheer bereitet seyn sollte, und 1 von Mallinckrodt et C. ebenfalls angeblich aus Buchentheer. Die eine Probe davon, nämlich die von Mallinckrodt, löste sich bei +18°,33 völlig in Glycerin auf, die übrigen 3 dagegen nicht. Die erstere war also nach der Probe von Morson (in angef. Jahresberichte S. 466) als wahres Kreosot anzusehen, die 3 übrigen aber als Phenyl-Alkohol (Carbolsäure). Uebrigens möge dabei berücksichtigt werden, was Williams und Flückiger (Jahresb. für 1872 S. 467 und Letzterer auch in diesem Jahresberichte darüber gefunden haben.

d. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

1. Aceta medicata. Medicinische Essige.

Acetum aromaticum. Den für seinen Commentar zur Pharmacopoea germanica verfassten Artikel über den *aromatischen*

Essig hat Buchner auch in seinem „N. Repert. XXII, 234“ abdrucken lassen, und trägt er dabei vor, dass nicht allein er selbst, sondern nach einer brieflichen Mittheilung auch Dr. Schacht in Berlin den über die Vorschrift zu diesem Mittel von Husemann ausgesprochenen und im vorigen Jahresberichte S. 476 mitgetheilten Tadel, dass nämlich dasselbe sich bald trübe und nach dem Filtriren immer wieder trübe werde, völlig richtig befunden hätten. In Betreff des Weitereu darüber verweist Ref. auf sein voriges Referat.

2. Chartae medicatae. Medicinische Papiere.

Charta jodoformiata. Zur Herstellung eines *Jodoformpapiers* gibt Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 49) die folgende Recept-Vorschrift:

R. Amyli pulv. P. 20
 Aquae frigidae P. 25
Mixtis inter agitationem affunde
 Aquae fervidae P. 200
Massae mucilaginosae intilla inter agitationem ope bacilli vitrei
 Jodi P 1
leni calore solutum in
 Spiritus Vini rectfss P. 6
tum admisce
 Jodoformii P. 10
Massa adhuc calida chartae bibulae crassiori, laminis vitreis impositae illinatur et charta bibula obtegatur, ita ut Massa jodorifera inter duo stragula chartacea interposita sit. Exsiccatio loco vix tepido supra strages Calcariae ustae efficiatur. Prostremum charta in frusta 10,0 Centim. longa et circiter 10,0 Centim. lata dissecetur et in tubis vitreis occlusis, a luce remotis servetur.

Dieses Papier dient als Antisepticum und desinficiens. Es kann direct auf jauchig eiternde Wunden gelegt werden. Um gelinde Desinfectionen in Werkstätten, Krankenstuben und Wohnzimmern zu unterhalten, legt man ein Stück des Papiers auf einem Porcellanteller an einen Ort, wo es vom Sonnen- oder Tageslichte getroffen wird.

3. Emplastra. Pflaster.

Ausgusspapier für Pflaster. Um Papier so vorzubereiten, dass man darauf zu Platten ausgegossene und erstarrte Pflaster leicht davon ablösen kann, hat Smit (Archiv der Pharmacie CCII, 322) alle dazu gemachten Vorschläge (Bestreichen mit

Gummi oder Kleister oder Schellacklösung oder Wasserglas oder Talk etc.) practisch geprüft, aber keinen so zweckmässig befunden, als das lange bekannte Oelen des Papiers, nur ist es dabei nöthig, harte Cerate und Emplastrum fuscum nicht heisser darauf auszugiessen, als eben zum Fliessen derselben nöthig ist. Hat man die Cerate oder Pflaster dann über Nacht stehen gelassen, so lässt sich das Papier mit einem Zuge von der Platte abziehen.

Emplastrum cantharidum. Um ein elegantes *Cantharidenpflaster-Sparadrap* leicht und rasch herzustellen, streicht Fromm (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 82) das Canthariden-Pflaster nach der Pharmacopoea germanica mit Hülfe des Daumens nicht zu dünn auf ein entsprechendes Stück Wachspapier, schneidet die gewünschte Form aus, legt das so erhaltene Pflaster auf ein Stück gestrichenes Heftpflaster, befestigt es darauf durch Andrücken mit der Hand, und zieht von der anderen Fläche das Wachspapier vorsichtig nach hintenzu ab. Das Pflaster hat nun eine völlig ebene Oberfläche und scharf begrenzte Ränder. In einer Bemerkung dazu erklärt Hager ein ihm mitgetheiltes Pflaster dieser Art für höchst elegant und allen Wünschen entsprechend.

Emplastrum cantharidum perpetuum. Von diesem nach der neuen Vorschrift in der Pharmacopoea germanica bereiteten Pflaster bemerkt Wolfrum (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 3), dass es wohl geschmeidiger und wohlfeiler sey, wie nach der vorhergehenden Preussischen Pharmacopoe, dass es aber nicht so gut und so lange klebend ausfalle.

4. Extracta. Extracte.

Extract-Ausbeuten. Werner in Breslau (Archiv der Pharmacie CCII, 225) ist in der Lage gewesen, zahlreiche *Extracte* in grösseren Mengen für dortige Droguenhäuser oft wiederholend darzustellen, und er theilt nun die dabei immer erhaltenen Ausbeuten vergleichend mit denen von Hager (Manuale pharmaceuticum II) und von Kostka (Jahresb. für 1871 S. 407) in Procenten von den Materialien mit:

	Werner.	Hager.	Kostka.
Extractum Aloes	60	45	50
„ Aloes Acido sulph. corr. . .	70	—	—
„ Arnicae rad.	20	30	—
„ Aurant. cort. expulp. . . .	41	—	—
„ Belladonnae e Hb.	2,3	4,5	—
„ Calabar. fabar.	7	—	—
„ Calendul. e Hb. rec. . . .	2,3	4	—
„ Campech. ligni	11	10,5	7
„ Cardui bened.	22	22,5	34

		Werner.	Hager.	Kostka.
Extractum	Cascarillae	14	16,5	8,5
„	Catechu aquos.	28	—	54
„	Centaurii	17	25	25
„	Chelidon. e Hb. rec. . . .	3	5	—
„	Chinae fusc. frig. par. . .	15	12	15
„	„ fusc. Ph. Germ. . .	16	—	14
„	„ reg. frig. par. . .	17	—	8,5
„	Cinae aether.	20	20	—
„	Coffeae	10	—	—
„	Colchici sem. acid.	25	—	25
„	Colocynthidis	24	18	32
„	Colombo	11	11	10
„	Croci	62	50	—
„	Cubebar. aeth.	26	17,5	—
„	Digital. e Hb. rec.	4,5	5,5	—
„	Dulcamarae	20	15	16
„	Ferri pomati	6,5	—	4,5
„	Filicis aeth.	6,5	10	—
„	Frangul. cort	35	—	—
„	Fumariae	24	20	—
„	Gentianae	28	33	27
„	Granat. cort. spir.	24	20	—
„	Gratiolae e Hb. rec. . . .	2	5	—
„	Guajaci ligni	2	3	—
„	Helenii Ph. Germ.	33	—	31
„	Humuli Lupuli spir. . . .	20	20	—
„	Hyoscyami e Hb. rec. . . .	2,3	3,5	1,5
„	Ipecacuanhae	5,2	—	—
„	Iugland. fol.	33	—	—
„	Iugland. cort. nuc.	50	20	—
„	Lactucae vir. e Hb. rec. . .	2,3	4	—
„	Mezerei spir.	9	9	—
„	Myrrhae	60	38	50
„	Nicotianae e Hb. rec. . . .	4,5	—	—
„	Opii	45	50	51
„	Pimpinellae	27,5	16	20
„	Polygalae	30	30	—
„	Pulsatill. a Hb. rec. . . .	5	5	—
„	Quassiae ligni	4	7,5	3
„	Ratanhae	11	17	12
„	Rubiae tinct.	50	18	—
„	Sabinae	25	20	—
„	Saponariae	50	35	—
„	Scillae Ph. Germ.	40	37	—
„	Secalis cornut. Bonj. . . .	20	15	14
„	Strychni spir.	6,5	7	10
„	Senegae	25	33	23
„	Sennae	35	28	—

	Werner.	Hager.	Kostka.
„ Taraxaci e Hb. sicc.	25	—	22
„ „ e Hb. rec. . . .	5	—	5
„ Trifolii	32	25	34
„ Valerianae Ph. Germ. . . .	22	15	—

Die Reihe der Bestimmungen ist also die vollständigste, und während mehrere derselben völlig oder nahe mit einander übereinstimmen, gehen sehr viele weit auseinander, was, wie schon lange bekannt ist und auch von Werner hervorgehoben wird, seinen Grund hat theils in dem verschiedenen Gehalt an löslichen Bestandtheilen der Vegetabilien je nach ungleichen terrestrischen und cosmischen Einflüssen während der Vegetation, theils nach der Entwickelungsstufe und Mundirnng bei der Einsammlung derselben und theils nach der Bereitungsweise der Extracte, so wie auch nach der grösseren oder geringeren Sorgfalt dabei. Aus den Angaben über die Bereitung einiger der obigen Extracte hebe ich Folgendes hervor:

Extractum Aloes bereitet Werner durch Kochen nussgrosser Stücke von der Aloe lucida, bis die Flüssigkeit ganz homogen geworden, und stellt alles in einen irdenen Topf gegossen 48 Stunden lang ruhig, worauf sich das Harz sehr schön und fest darin absetzt, so dass nun die Lösung sehr leicht und klar davon abgegossen und der Rest klar abcolirt werden kann, um sie dann gehörig zum Extract unter stetem Rühren zu verdunsten. Durch das Kochen vermeidet man 1) das Zusammenbacken und so feste Ansetzen der Aloe auf den Boden, dass bei dem Umrühren derselben mit dem aufgegossenen Wasser nicht selten der Spatel und das irdene Gefäss, worin die Operation vorgenommen wird, namentlich bei grösseren Mengen zerbricht, und 2) das unangenehm stossende und durch Spritzen immer Verlust herbeiführende Kochen, welches beim Einkochen der mit kaltem Wasser bereiteten Lösung durch das dabei sich ausscheidende und immer wieder zu entfernende Harz veranlasst wird. Dass das Kochen der Aloe mit Wasser für das erzielte Extract nachtheilig seyn sollte, hat Werner noch nicht in Erfahrung gebracht. Die weit grössere Ausbeute an Extract, welche Werner nach seinem Verfahren bekam, mag allerdings in der Beschaffenheit der angewandten Aloe seinen Grund haben, zum Theil aber auch wohl in der im vorigen Jahresberichte S. 30 nachgewiesenen partiellen Regeneration der ausgeschiedenen Harzmasse zu löslichem amorphen Aloin durch das Kochen.

Extractum Chinae regiae frigide paratum suchte Werner aus einer sehr guten Königschina durch deplacirendes Behandeln in einer Zuckerhutform mit destillirtem Wasser, bis dasselbe beim Durchgehen kaum noch einen bitteren Geschmack annahm, und Verdunsten des Auszugs darzustellen, und er bekam dabei auch die in der Uebersicht angegebene reichliche Ausbeute davon, aber die Flüssigkeit trübte sich während des Verdunstens fortwährend

durch sich ausscheidenden chinasauren Kalk, so dass das Extract immer wieder aufgelöst, filtrirt und eingedampft werden musste, was nicht ohne Verlust abging, und das endlich erzielte Extract löste sich doch nicht so klar in Wasser, wie die Pharmasopoe verlangt. Bei diesem Extract räth er daher ganz besonders an der von der Pharmacopoe für das Extractum Chinae fuscae frigide paratum gegebenen Vorschrift festzuhalten. Bei dem

Extractum Jugland. nuc. cortic. kann sich Werner die besonders grosse Differenz in der Ausbeute zwischen ihm und Hager nicht erklären. — Beim

Extractum Myrrhae ist Werner zu dem Resultat gekommen, dass die beste Myrrha auch immer die grösste Ausbeute liefert, und ist er daher der Ansicht, dass man die beim Schneiden zu Species abfallenden Fragmente wohl mit in Arbeit nehmen könne, aber nicht dazu einkaufen solle. — Zum

Extractum Opii hat Werner immer das beste smyrnaer Opium angewandt, daraus aber nie, wie Hager und Kostka, 50 Procent Extract erzielen können. Bei dem

Extractum Scillae hat die Pharmacopoea germanica nach Werner's Erfahrung den Apothekern dadurch eine grosse Last abgenommen, dass sie dieses Extract durch Ausziehen der Meerzwiebel mit 68 bis 69 volumprocentigem Spiritus etc. darzustellen verlangt, indem er dadurch, dass er die Meerzwiebel kalt mit dem Spiritus maceriren, den Auszug ohne Nachpressen ablaufen und dann unter stetem Umrühren in einer Porcellanschale bei + 60 bis 70° abdampfen liess, 40 Procent eines schönen Extracts erhalten habe, welches fast weiss war und sich jahrelang trocken erhielt, während durch das frühere Ausziehen der Meerzwiebel mit heissem Wasser, und Auspressen des Rückstandes etc. über 70 Proc. Extract gewonnen werden konnten, dasselbe aber selten über 1/2 Jahr trocken und überhaupt unverändert zu erhalten war. — Der Rückstand von der Meerzwiebel nach der Behandlung mit Spiritus gab durch kaltes Maceriren mit Wasser, Abfliessenlassen des Auszugs ohne Nachpressung und Verdunsten noch 45 Procent eines Extracts, welches nach Werner wohl noch einen Platz in der Pharmacopoea germanica verdienen dürfte.

Prüfung der Extracte auf Kupfer und Zinn. Die Pharmacopoea germanica verlangt in allen Extracten die Abwesenheit dieser beiden Metalle, sagt aber nicht, wie man sie darin auffinden solle. Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 97) ist nun der Meinung, dass wenn man das leichter erkennbare Kupfer darin finde, die Prüfung auf Zinn nicht weiter fortgesetzt zu werden brauche, weil das Extract schon wegen des Gehalts an Kupfer zu verwerfen sey. Das bekannte Aufsuchen des Kupfers durch einen blanken Eisenstab in der angesäuerten Extractlösung verwirft Hager jedoch ganz, weil sich damit nur das Kupfer zeige, wo viel Kupfer vorhanden sey, und weil manche organische

Körper, z. B. Gerbsäuren, mit dem Eisen verdeckende Reactionen hervorbringen. Diesen Uebelstand besitzt dagegen nach ihm nicht Zink, und verwendet er dasselbe in Gestalt eines blank polirten Stabes oder Blechstreifens; das Extract wird dazu in seiner 5-fachen Menge Wasser oder stark verdünntem Alkohol aufgelöst, die Flüssigkeit mit einigen wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann das Zink hineingestellt, dieses nach einer 1/2 Stunde daraus hervorgezogen und beurtheilt: ist keines der beiden Metalle vorhanden, so zeigt sich das Zink so blank wie vorher, ist aber Kupfer oder Kupfer und Zinn zugleich vorhanden, so findet man das Zink mit einem braunen, und wenn nur Zinn gegenwärtig war, mit einem grauweissen Ueberzug versehen, und man kann dann nach dem Abspülen und Trocknen beide Ueberzüge weiter verfolgen: beim Erhitzen in einer Spiritusflamme wird der von blossem Kupfer roth und wie Kupfer metallisch glänzend, während der von nur Zinn dabei matt und grauweiss bleibt; besteht er aber aus Kupfer und Zinn, so schabt man ihn ab, behandelt ihn mit Salpetersäure etc. so, wie man gewöhnlich Kupfer und Zinn scheidet, constatirt und quantitativ bestimmt.

Extractwage. Auf dem Waarenlager von Warmbrunn, Quilitz et C. hat Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 134) unter obigem Namen eine Wage zum Abwägen von Extracten angetroffen, welche das gewöhnliche unangenehme und unsichere Abwägen auf Spateln etc. beseitigt und daher alle Beachtung verdient. Es ist nämlich eine kleine Tarirwage, deren kleine Schalen aus Glas oder Silber bestehen und beliebig abgenommen und wieder aufgelegt werden können. Nach dem Auflegen des Gewichts in die Schale des einen Arms wird das Extract in die Schale des anderen Arms direct eingewogen, die Schale dann mit dem Extract in das Auflösungsmittel gebracht und, wenn das Extract aufgelöst worden, wieder herausgezogen und zu neuer Anwendung abgespült und abgetrocknet.

Extracta sicca. Merck, Marquart etc. (S. 188 dieses Berichts) zeigen an, dass sie die Extracte, welche die Pharmacopoea germanica trocken fordert (Extr. Aloes, L. Campechiani, Myrrhae, Opii, Ratanhae, Columbo, Colcynthidis etc.) immer in gut getrockneten Stücken liefern werden, weil grössere Mengen in Pulverform doch stets wieder zusammenbackten, dieselben sich aber in Stücken gut conserviren und beim Dispensiren leicht zerreiben liessen. Eben so haben sie die Erfahrung gemacht, dass die

Extracta sicca cum Dextrino nach Vorschrift derselben Pharmacopoe in kurzer Zeit feucht werden und zusammenbacken, und das diese Extracte sich nur haltbar erzielen lassen, wenn man sie mit einem stärkemehlhaltigen Dextrin bereitet. Ob sie dieselben aber nur damit hergestellt liefern, ist nicht gesagt worden.

Extractum Belladonnae. Unter den Versehen, welche die Pharmacopoea germanica involvirt, führt Wolfrum (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 3) auch das bei der Bereitung des *Belladonna-Extracts* verlangte scharfe Auspressen des durch Alkohol bewirkten Niederschlags an, indem dieses nicht möglich ist, weil er eine zähe extractähnliche Masse bildet, die man nur mit neuem Alkohol auswaschen und ausdrücken kann.

Extractum Cascarillae. Um dieses bekanntlich sehr harzige Extract möglichst gleichförmig in eine Mixtur einzubringen, empfiehlt ein Ungenannter (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie XI, 324), dasselbe in etwas verdüuntem Weingeist aufzulösen, der Lösung so viel Zuckerpulver zuzusetzen, dass daraus ein dicker Syrup entsteht und diesen der daneben aus den übrigen Ingredienzien verfertigten Mixtur unter Schütteln zuzusetzen, indem man von dem Wasser zu der letzteren nur so viel zurückbehalten hat, um damit den Rest des Syrups nach- und zuspülen zu können. Man erhält dabei eine sauber aussehende Mixtur, worin der nicht lösliche Theil des Extracts höchst fein zertheilt ist. — Man sollte denken, dass Aerzte gegen den dabei hinzugekommenen Alkohol und Zucker nicht protestiren würden.

Succus Liquiritiae. Ueber die Bereitung und Ausfuhr des *Lakriz* in Smyrna gibt Stöckel (Buchn. N. Repert. XXII, 374) einige sehr beachtenswerthe Nachrichten. Man verwendet auf das Auskochen des Süssholzes und Verdunsten der Abkochungen eine besondere Sorgfalt, und giesst das gehörig eingekochte Extract für den Export zu etwa 2½ Centner in Kisten. Ein solches Präparat wird *Succusmasse* genannt und ist so rein, dass man in London bei einer Prüfung daraus 63,3 Proc. trocknes Extract, 4,2 Proc. vegetabilische Substanzen, 9,1 Proc. Asche und 23,4 Proc. Wasser bekam. Die Ausfuhr dieser Succusmasse hat in den letzten Jahren sehr zugenommen und im Jahr 1871 etwa 4572 Kisten mit dem für jede derselben angeführten Inhalt betragen. Sie nimmt hauptsächlich ihren Weg nach England und Amerika, und würde sie auch in Deutschland gewiss gern genommen werden, weil sie ein reines Extract ist und einen mässigen Preis hat. Mit der Bereitung des Lakriz in bekannten Stangen sind wohl Versuche gemacht worden, welche aber ungünstig ausfielen, weil der Succusmasse ein Vehikel fehlt, um eine haltbare Stangenform annehmen zu können, und Zusätze zu machen, wie bei dem gewöhnlichen Stangen-Lakriz, hat man bisher nicht für rathsam gehalten.

Von dem *Lakriz* hat ferner Martindell (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 151) 6 verschiedene Sorten (3 *calabrische* mit der Marke *Corigliano, Guzolini* und P. & S., 2 *spanische* mit der Marke G. H. und Noel & C., und 1 nordamerikanische von Mellor & Rittenhouse auf die davon in Wasser löslichen

und die darin unlöslichen Bestandtheile untersucht und erhalten aus dem

	Unlösliches.	Lösliches.	Verlust.
Corigliano	43,6	56,0	0,4 Proc.
Noel & C.	50,6	35,2	14,2 „
P. & S.	49,6	45,0	5,4 „
Guzolini	35,0	56,8	8,2 „
G. H.	46,6	42,0	11,4 „
Mellor et C.	23,2	63,4	13,4 „

Der Verlust betraf einen ungleichen Gehalt an Wasser, und als beste Sorte erscheint die letzte amerikanische Sorte. — Der in kaltem Wasser unlösliche Theil gab mit siedendem Wasser eine Lösung, welche durch Jod auf Kleister reagirte. — Das Gewicht der Stangen variirte von $1^1/_4$ bis zu 4 Unzen. — Die Substanz war bei den spanischen Sorten gleichförmiger als bei den calabrischen und am homogensten bei der amerikanischen Sorte. Auf dem Bruch glänzte am meisten die amerikanische, weniger die Corigliano —, noch weniger die anderen calabrischen und am wenigsten die spanischen Sorten. — Der Geruch war bei der Guzolini- und Corigliano-Sorte am feinsten; bei P. & S. = und den beiden spanischen sehr ähnlich. — Der Geschmack war bei der amerikanischen Sorte anfangs am stärksten und nachher angenehmer, wie bei den anderen Sorten.

Extractum Malti. Die im vorigen Jahresberichte S. 493 mitgetheilte Vorschrift zur Bereitung des *Malzextracts* in der Pharmacopoea germanica findet Jossoy (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 150) fehlerhaft, wenn es sich bei demselben darum handle, dass es keine Stärke mehr, aber alle die daraus durch Diastas zu erzeugende und in Wasser löslichen Körper (Dextrin, Traubenzucker etc.) enthalte. Nach Jassoy's practischen Erfahrungen wird aber durch die vorgeschriebene Behandlung des Malzes noch nicht alle Stärke darin verwandelt, so dass die zu colirende Masse noch viel aufgequollenes Stärkemehl enthält, die Flüssigkeit daher durch das Colatorium nur schwer und doch nicht klar daraus abfliesst und dasselbe sich bald verstopft. Bei einer 9jährigen häufigen Beschäftigung mit der Herstellung eines Extracts, welches nicht allein den angeführten theoretischen Voraussetzungen entspricht, sondern auch tadellos ist und in lohnender Menge erhalten wird, hat er dagegen das folgende Verfahren bewährt gefunden:

Grob geschrotenes Malz wird mit seiner gleichen Gewichtsmenge kaltem Wasser 3 Stunden lang macerirt, dann mit der 4fachen Menge Wasser vermischt, 1 Stunde lang bei einer + 65° nicht überschreitendeu Temperatnr digerirt, die Masse durch ein Sieb colirt und die Colatur vorläufig bei Seite gesetzt. Das rückständige Malz wird in den Kessel zurückgebracht, mit der 3fachen Menge heissen Wassers übergossen, $^1/_4$ Stunde lang tüchtig gekocht, auf + 75 bis 70° erkalten gelassen, durch dasselbe Sieb

colirt und beide Colaturen mit einander vermischt. Der Rückstand auf dem Siebe besteht nun fast aus leeren Hülsen, und man kann daraus noch Flüssigkeit auspressen und der Mischung beider Colaturen zufügen.

Die erste nur bis zu + 65° erwärmte Colatur enthält noch wirksames Diastas, die zweite zum Sieden erhitzte dagegen möglichst viel von dem noch vorhandenen Stärkemehl; giesst man nun beide Colaturen zusammen, so zeigt das Gemisch eine Temperatur von + 50 bis 56°, bei der sich das noch vorhandene Stärkemehl so rasch durch den Einfluss des activ gebliebenen Theils von dem Diastas umsetzt, dass man binnen 1/4 Stunde eine zuckerhaltige und von Stärke freie Flüssigkeit vor sich hat.

Wird diese Flüssigkeit dann unter gelindem Kochen auf etwa 1/3 verdunstet, so scheiden sich daraus eiweissartige Körper in Gestalt eines schmutzigen Schaumes ab, von denen, wenn man das gesammte Liquidum hat erkalten und eine Nacht über stehen gelassen, durch einen wollenen Spitzbeutel sehr rasch eine völlig klare und honigsüsse Flüssigkeit abfliesst, welche nach angemessenem Verdampfen auf einem Wasserbade das tadellose Extract liefert, von dem je nach der Güte des Malzes 75 bis 85 Procent von demselben erhalten werden.

Wolfrum (N. Jahrb. der Pharm. XL, 5) erklärt Jassoy's Beurtheilung der Vorschrift zu diesem Extract in der Pharmacopoea germanica für eben so ungerechtfertigt als herbe und persönlich beleidigend für die Verfasser der Pharmacopoe, zu denen bekanntlich auch Wolfrum zählt, und sucht er die Vorschrift mit den Angaben von Liebig (Jahresb. für 1868 S. 406) über ein solches Extract zu rechtfertigen.

Jassoy (N. Jahrbuch für Pharmacie XL, 89) erklärt sich hierüber dahin, dass seine Abhandlung gewiss nicht so verfasst worden sey, dass sie Wolfrum's abfällige Kritik verdiene, und er fordert daher die Leser auf, sich selbst darüber ein Urtheil zu bilden. Dann sucht er die sachlichen Entgegnungen von Wolfrum zu entkräften und seine Ansichten über die Pharmacopoea germanica als begründet aufrecht zu erhalten, aber nur, um mit seinen Erfahrungen zu nützen und nicht aus anderen der Wissenschaft fremden Motiven.

Extractum Carnis. Vom *Fleischextract* hat Ebert (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association at the 19th. annual Meeting Sept. 1871. Philadelphia 1872 p. 512) 9 verschiedene Sorten analysirt und nach Procenten gefunden in dem

	Wasser	In 80proc. Alkohol lösliche org. Mat.	In 80proc. Alkohol unlösl. org. Mat.	Asche	Nahrungswerth
1) aus Fray-Bentos in Uruguay:	19,343	57,047	0,829	22,781	79,828
2) von A. Benites in Buenos-Ayres:	20,000	58,321	0,836	20,843	79,164

	Wasser	In 80proc. Alkohol lösliche org. Mat.	In 80proc. Alkohol unlösl. org. Mat.	Asche	Nahrungswerth
3) von R. Tooth in Sidney (Australien):	18,563	56,688	0,624	24,125	80,813
4) aus San Antonio in Texas:	18,979	58,989	1.045	20,987	79,976
5) von Harras & Schrade in Clinton (Texas):	20,550	56,605	1,200	21,645	78,250
6) von Tourtelot in Chicago (Concentrirt. Fleischessenz):	28,500	37,063	27,312	7,125	44,188
7) von Tourtelot in Chicago (Concentrirt. Extract):	22,594	46,375	23,250	7,781	54,156
8) von Tourtelot in Chicago (festes Extract):	19,188	7,187	57,000	6,625	13,812
9) von Borden et Co. in Elgin (Illinois):	20,250	17,406	54,500	7,844	25,250

Aus diesen Resultaten folgt also, dass die vier in Chicago und Elgin bereiteten Sorten ungeachtet ihres wahrscheinlich billigeren Preises so lange keine Beachtung verdienen, als die übrigen 5 Sorten zu Gebote stehen, von denen wiederum die unter Nr. 3 angeführte Sorte den höchsten Nahrungswerth haben würde, welche aber sonst eine merkwürdige Uebereinstimmung darbieten und klar ausweisen, dass dieses Extract nicht allein, wie Liebig behauptet, in Fray-Bentos, sondern auch anderswo zuverlässig und untadelhaft bereitet werde.

Reichardt (Archiv der Pharmacie CCIII, 399) hat das Fleischextract von Buschenthal in Montevideo (Uruguay) einer neuen Prüfung unterworfen, um zu erfahren, welche Veränderungen dasselbe seitdem (3 Jahren) in der Bereitung und der davon abhängigen Güte erfahren haben könne. Um die etwaigen Differenzen einfacher auffassen zu können, stelle ich Reichardt's früheren Resultate (Jahresb. für 1870 S. 475) hier neben den neuen von 1873 auf:

	1870	1873	
In Alkohol von 80 Proc. Lösliches	80,76	80,15	Proc.
Wasser	16,00	15,92	„
Fett und Eiweiss	0,20	0	„
Stickstoffgehalt	9,99	9,47	„
Asche	21,36	21,3	„

Das Extract ist mithin sich so völlig gleich geblieben, als man nur erwarten kann, und weist es zugleich aus, dass bei sorgfältiger Bereitung keine erheblichen Schwankungen in den Bestandtheilen, wenigstens keine so bedeutende, wie sie im Jahresb. für 1867 S. 387 bei dem Extract von Fray-Bentos mitgetheilt wurden, vorkommen.

Solutio Carnis können wir ein neues Nahrungs- und Heilmittel bei Erkrankungen des Magens nennen, welches Prof. Leube in Jena (Berliner Klinische Wochenschrift 1873 Nr. 17) erdacht und practisch erprobt hat. Die Bereitung dieses *Fleischsolution* genannten Mittels beruht auf dem Verhalten der Proteinstoffe und ganz besonders des Fleisches (Fibrin), dass sie sich, wenn man sie mit schwacher Salzsäure in einem luftdicht geschlossenen Gefäss einer Temperatur von + 100° und darüber aussetzt, in eine feine Emulsion verwandeln, die Muskelfasern unter einem Mikroscop zu einem feinen Detritus zerfallen erscheinen und der grössere Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile in Lösung übergeht. Die Bereitung der Fleischsolution ist nun folgende:

Man zerhackt 1000 Grammen eines von Knochen und Fett völlig befreiten Rindfleisches möglichst fein, übergiesst es in einem irdenen oder porcellanen Topf mit 1000 Cub.-Centm. Wasser und 20 Grammen officineller reiner Salzsäure, stellt den Topf in einen Papin'schen Digestor, versieht diesen mit seinem fest schliessenden Deckel und kocht 10 bis 15 Stunden lang, indem man die Masse in den ersten Stunden nach Oeffnung des Deckels öfter einmal durchrührt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Masse aus dem Topf genommen, in einem Mörser zu einer Art Emulsion zerrieben, in den Topf wieder zurückgebracht und das Kochen im Papin'schen Digestor nochmals *ohne* Oeffnen des Deckels und Umrühren 15 bis 20 Stunden lang fortgesetzt, worauf man die Masse bis fast zur Neutralität mit reinem kohlensaurem Kali (?) vermischt, in dem Topfe bis zur Brei-Consistenz verdampft, dann in vier gleiche Mengen theilt und diese in Büchsen verabreicht, für deren jede sich der Preis auf 10 bis 12 Sgr stellt.

Zur Beurtheilung des Werths dürften hier auch die Angaben von Leube über die Anwendungen und Leistungen erwünscht seyn:

„Die auf diese Weise bereitete Fleischsolution mit einem starken Gehalt an Pepton (Jahresb. für 1872 S. 392) und bei welcher der dem künstlichen Verdauungsprocesse widerstehende Rest des Fleiches in die feinste Emulsion übergeführt worden ist, brachte ich im letztverflossenen Winter bei einer grösseren Anzahl von Kranken in meiner Klinik und in meiner Privatpraxis zur Anwendung, und wenn ich die damit erzielten Resultate überblicke, so kann ich schon jetzt über den Werth dieses Arznei- beziehungsweise Nahrungsmittels ein sicheres Urtheil fällen. Die eclatantesten Erfolge habe ich bis jetzt, wie solches von Vorn herein erwartet werden durfte, bei frischen Magengeschwüren erzielt, in Fällen, wo jeder stärkere Reiz, den die eingeführte Nahrung auf die Magenschleimhaut ausübt, Schmerz, Erbrechen oder gar Blutung hervorruft. Unter solchen Umständen wird durch Darreichung der Fleischsolution die Oberfläche der Geschwüre unter die günstigsten Heilungsbedingungen gesetzt, indem ein Nahrungsmittel zugeführt wird, das stärkere Bewegungen von Seiten des Magens wenigstens nicht nothwendig macht, das in

Form der feinsten Emulsion ohne jeden mechanischen Reiz über die Geschwürfläche hingleitet und, da es grösstentheils einfach als solches resorbirbar ist, eine bedeutendere, das offene Geschwür reizende Säureproduction verhütet. Ich lasse gewöhnlich gegen eine Woche nichts Anderes als Fleischsolution und nur, wenn es der Kranke wünscht, Milch mit fein gestossenem Zwieback geniessen, und gehe erst dann in der Hoffnung, die Heilung des Geschwüres nunmehro definitiv eingeleitet zu haben, allmälig zu anderen leicht verdaulichen Speisen über. Der Magen so behandelter Patienten kann sich so sehr an den Genuss des besonders leicht verdaulichen Präparats gewöhnen, dass Schmerz und Verdauungsbeschwerden, welche während dem Gebrauch desselben geschwunden sind, sofort wiederkehren, wenn auch nur die kleinsten Mengen von festeren Nahrungsmitteln genossen werden. In einem sehr hartnäckigen Falle musste die Fleischsolution viele Wochen lang fortgebraucht werden, ehe die Patientin, dann aber auch ganz ungestraft, die gewöhnliche Kost wieder aufnehmen konnte; sie verliess im besten Wohlseyn das Krankenhaus, nachdem sie 2 Monate vorher im desolaten Zustande in dasselbe eingetreten war."

„Neben den Magengeschwüren waren es chronische Dyspepsien, bei denen ich die Fleischsolution consequent angewandt habe. Der Zweck, welchen ich dabei befolgte, war, den kranken Magen seiner mangelhaften Saftproduction eine Zeit lang ganz zu überheben, mit anderen Worten, denselben zeitweise vollständig ausruhen zu lassen. Es ist zu hoffen, dass, nachdem das letztere mehrere Tage oder Wochen durchgeführt worden, die Magenschleimhaut mit grösserer Energie ihre Functionen wieder aufnehmen werde. So weit meine Versuche reichen, sind die Erfolge dabei auch gut. Es wäre indessen zu viel verlangt, wenn die Fleischsolution bei allen chronischen Magen-Erkrankungen sich heilkräftig erweisen sollte. So lange die Magenschleimhaut im Zustande dauernder Reizung, so lange die Pepsin- und Säurebildung ungenügend vor sich geht, dürfen wir auch von der in physiologischer Beziehung klar liegenden Wirkung der Fleischsolution in therapeutischer Hinsicht das Beste erwarten. Wenn dagegen die Dyspepsie in einem Mangel an Resorptions-Vermögen der Magenwandung ihren Grund hat, so kann von einem Präparate, dessen Vorzug ja eben in der leichten Resorbirbarkeit besteht, billigerweise kein Heilerfolg erwartet werden."

Leube lässt zur Abwechselung neben dieser Fleischsolution zerstossenen Zwieback mit Milch nehmen, die Fleischsolution selbst theils rein und theils in Fleischbrühe gerührt geniessen, und der vielleicht für manche Personen zu milde Geschmack kann auch durch etwas Liebig'sches Fleischextract verbessert werden.

Nach einer Mittheilung in der „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 264" kann dieses Präparat auch in trockner Form zu Pulvern, Pastillen etc. hergestellt, sowie auch Proben der Fleisch-

solution und deren trockner Form von den Apothekern Hueffner und Mirus in Jena bezogen werden können.

In Folge vielseitiger Anfragen theilt ferner Mirus (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 282) seine Erfahrungen über die Darstellung dieser Fleischsolution mit. Nachdem er beim Apotheker Leube in Ulm ihrer Bereitung beigewohnt hatte, stellte er in seinem Laboratorium Versuche an, um zu ermitteln, unter welchen Umständen die Fleischfaser am schnellsten zerfalle.

Zuerst wurde Wasser mit 1 Proc. Salzsäure verwendet, und demnach 250 Grammen des sehr fein gewiegten Fleisches in eine Mineralwasserflasche von $^1/_2$ Quart Inhalt gegeben unter Zusatz von so viel des Salzsäure-haltigen Wassers, dass die Flasche zu etwa $^3/_4$ angefüllt wurde. Die mit einem guten und durch Draht befestigten Kork verschlossene Flasche wurde bis zur Zertheilung aller Klumpen etwa $^1/_4$ Stunde lang stark geschüttelt, dann in einem Dampfkochtopf von hoher Form und solcher Grösse, dass 5 bis 6 jener Flaschen hingestellt werden konnten, mit dem nöthigen Wasser umgeben und dieses darin über dem Gasfeuer ununterbrochen 15 Stunden lang erhitzt, wozu ein 3facher Bunsenscher Brenner völlig genügte, um die nöthige Spannung zu erzielen. Die Flaschen wurden alsdann herausgenommen, abermals stark geschüttelt, bis wieder eine gleichmässige Masse erzielt war, und die Erhitzung noch weitere 15 Stunden lang fortgesetzt. Das Product wurde dann mit *kohlensaurem Natron* (in Leube's Abhandlung ist durch Versehen *kohlensaures Kali* vorgeschrieben) völlig neutralisirt und zuerst in dieser sehr flüssigen Form verabreicht, aber da es sich bald herausstellte, dass es verschiedenen Patienten nicht wohl zusagte und sich auch rasch zersetzte, nachher immer zur Breiform verdampft abgegeben. Nach der Appert'schen Methode erhitzte Proben erhielten sich wochenlang unverändert und scheinen grössere Mengen davon wahrscheinlich in dieser Art gut conservirt werden zu können.

Die im Dampfbade bis zur Trockne gebrachte Fleischsolution hielt sich dagegen in dicht verschlossenen Gläsern gut, und konnte dann zum Gebrauch durch Zusatz von heissem Wasser wieder zur Extractconsistenz gebracht werden. Ob aber die Kranken in Betreff des Geschmacks und der Wirkung dieses trocknen Präparats eine Verschiedenheit wahrgenommen haben, konnte Mirus noch nicht in Erfahrung bringen.

Da es nun weiter darauf ankam zu erfahren, ob die Muskelfaser durch die Kochung unter erhöhtem Druck so weit zu verändern sey und ein so völliges Zerfallen derselben stattfinde, dass man die Querstreifung der Faser unter einem Mikroscop nicht mehr wahrzunehmen im Stande wäre, wurde der Zusatz von Salzsäure in verschiedenen Verhältnissen vermehrt und dabei zugleich auch das Kochen nach 10, 15 und 20 Stunden unterbrochen, es stellte sich jedoch heraus, dass, wenn die Säure nicht in einer für die Praxis zu grossen Menge zugesetzt wurde, der Zerfall der Faser weder rascher noch vollständiger erfolgte, dass

aber der Zusatz von Salzsäure sehr gut bis auf 2 Proc. erhöht werden kann, ohne dass das breiförmige Präparat einen zu salzigen Geschmack bekommt.

Darauf stellte Mirus Versuche mit einem Dampfkochtopf von neuerer Construction an, der mehr breit als hoch und der in den meisten Eisenwaarenhandlungen zu haben its, weil solche Töpfe sich auch in Küchen bewährt haben. Mirus wählte einen solchen Topf, der die Inschrift „St. Wilhelmshütte bei Warstein Nr. 12“ trug, innen emaillirt ist, 31 Cm. weit und 11 Cm. hoch war, und reichlich 7 Liter Wasser fasste (die Emaille darin wird übrigens durch Kochen von Wasser mit 2 Proc. Salzsäure zerstört und abgelöst). In diesen Töpfen erfolgt das Kochen wegen der flachen Form rascher und empfiehlt es sich, statt der Flaschen eine Sette von Porcellan als Einsatzgefäss darin zu benutzen, deren passendste Grösse für obigen Topf 22 Cm. Breite und 8 Cm. Höhe beträgt, so dass 2500 Grammen Fleisch auf einmal darin behandelt werden können. Das fein gehackte und gewiegte, ausser von Fett und Knochen, auch von Haut und Sehnen sorgfältig befreite beste Ochsenfleisch wird mit dem Wasser und der Salzsäure gut gemischt, und es genügt, die Sette mit einem gut aufschliessenden Teller zu bedecken, indem es sich zeigte, dass dem dieselbe umgebenden Wasser sich keine Salzsäure mittheilte, ein dichterer Verschluss also nicht erforderlich wird. Das Wasser in dem Dampfkochtopf ist allerdings nach 6 Stunden so verdampft, dass es erneuert werden muss, weil ungeachtet der gut geschliffenen Flächen zwischen Deckel und Topf viel Wasser dampfförmig entweicht. Nach weiteren 6 Stunden wird abermals Wasser nachgegossen und gleichzeitig das Fleisch in der Sette mittelst eines Pistills möglichst fein zerrieben und die Kochung unter wiederholtem Nachfüllen des Wassers im Topfe im Ganzen 36 Stunden lang fortgesetzt. Uebrigens liefert nach Mirus das Kochen in Flaschen, obwohl es viel umständlicher ist, eine feinere Masse und ein noch vollständigeres Zerfallen der Faser.

Von dem Leuchtgase verbraucht man pro Stunde 4 bis 5 Cubicfuss, so dass das 36stündige Kochen davon 120 bis 150 Cubicfuss erforderlich macht.

Wird das Präparat an einem kühlen Ort aufbewahrt, so zeigt es nach einigen Tagen noch keine Entmischung. Mirus hat den Vorrath stets sogleich auf Eis gestellt, was im Sommer unerlässlich werden dürfte.

Um die Fleischsolution zu einem möglichst billigen Preis herzustellen, empfiehlt es sich, mindestens 4 bis 5 Portionen à 250 Grammen zu bereiten. Mirus berechnet die Kosten für 4 Portionen (2 Pfund Fleisch, wovon für Fett, Sehnen und Haut wenigstens 120 Grammen abgehen, = 17 Sgr. 4 Pf., Leuchtgas = 9 Sgr., Abdampfen = 6 Sgr. und Arbeit (incl. der 20 Gramm Salzsäure) = 15 Sgr. 8 Pf.) zu 48 Sgr., wonach 1 Portion also 12 Sgr. kosten würde, den höchsten von Leube angegebenen Preis. Im Grossen würde sich, namentlich an Orten, wo das

Fleisch und Leuchtgas billiger zu Gebote stehen, der Preis entsprechend niedriger stellen.

Die von Leube mit dem trocknen Präparate gemachten Erfahrungen lassen dasselbe weniger brauchbar erscheinen, wie die Fleischsolution.

5. Infusa. Aufgüsse.

Infusum Chinae frigide paratum. In Folge der Beobachtung, dass dieses Infusum häufig verschieden bereitet wird, gibt Trapp (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 229) der allgemeinen Uebereinstimmung wegen dazu die folgende Vorschrift:

R. Cort. Chinae rubri cont.	Drachm.	6
Aquae destillatae	Unz.	6
Acidi phosphorici	Scrup.	1

Die rothe Chinarinde wird in einem cylindrischen Trichter mit Krahn geschüttet, das Gemisch von Wasser und der Phosphorsäure darauf gegossen, damit 3 bis 4 Stunden lang kalt maceriren gelassen, und der Krahn zum Abfliessen des Auszugs geöffnet. Nach dem Abtropfen lässt man noch so viel einer Mischung von 1 Scrupel Phosphorsäure und 6 Unzen Wasser deplacirend durchgehen, bis die gesammte Colatur 6 Unzen beträgt.

6. Pastae. Pasten.

Chocolata. Aus einer sehr umfangreichen Abhandlung über die *Chocolade* in geschichtlicher, industrieller, öconomischer und sanitäts-polizeilicher Beziehung von Chevallier (Ann. d'Hygiène publique et de Méd. legal. 2 Ser. XXXVII, 241) werden in „Archiv der Pharmacie CCII, 559) die wichtigsten Momente mitgetheilt, aus denen Ref. das Folgende hier hervorzuheben entnimmt.

In *geschichtlicher* Beziehung möge erwähnt werden, dass die erste Chocolade von Mexico aus nach Spanien kam und die 1748 in Madrid verkaufte Waare ausser der eigentlichen Cacaomasse mexikanischen Pfeffer, Anis, Rosenblätter, Canella alba und bittere Mandeln enthielt und durch Campechenholz etc. roth gefärbt war. Oftmals war die Chocolade auch mit Orangeblüthöl parfümirt. Neben den spanischen waren auch indische portugiesische und St. Malo Chocoladen beliebt. In Frankreich ,übertrug Ludwig XIV. den Debit derselben 1666 an Chaillon, einem Officier aus dem Gefolge seiner Frau.

Von *arabischen* Chocoladesorten führt Chevallier die folgenden 6 auf:

Dictamnia aus 30 Theilen Caraccas- und Maragnon-Cacao, 217 Theilen Zucker, 92 Th. Spelzmehl, 125 Theilen Stärke und 1 Theil Vanille zubereitet.

Kaiffa aus 500 Theilen Cacao, 750 Theilen Salep, 1000 Theilen Sago, 1250 Theilen Reissmehl, 250 Theilen Grütze, 250 Theilen trockner Moosgallerte, 2300 Theilen Stärke, 6000 Theilen Zucker und 50 Theilen Vanille fabricirt.

Rakahout aus 60 Theilen Cacao, 15 Theilen Salep, 60 Theilen Siliqua dulcis, 45 Theilen Kartoffelstärke, 60 Theilen Reissmehl, 250 Theilen Zucker und 1,5 Theilen Vanille angefertigt.

Palamend aus 250 Theilen Cacao, 1000 Theile Stärke und Reiss und 30 Theilen Sandelholz dargestellt.

Vacaca (ostindische Chocolade) aus 45 Theilen Cacao, 125 Theilen Zucker, 40 Theilen Vanillezucker und 4 Theilen Canella alba dargestellt.

Hardidakik (asiatische Chocolade) aus 2 Pfund 10 Unzen Cacao, 11 Pfund 4 Unzen Zucker, 7 Pfund Stärke, 4 Pfund Reissmehl und 3 Unzen Vanille zubereitet.

Unter dem Namen *Petit Chocolat* wird ferner in *Frankreich* eine Abkochung der Schalen von gerösteten Cacaobohnen bei Kindern angewandt, und aus der zum Extract verdunsteten Abkochung bereitet Duval seit 1855 seine besonders für Brustkranke empfohlene *Theobromade* und *Theobromine*. — Von dem Extract der Schalen bekam Chevallier 26 Procent.

Unter dem Namen *Cacoine* verfertigen V. Houtten & Zoon in Amsterdam angeblich aus Cacaoschalen ein sehr wohlschmeckendes Präparat für den Handel in erster Linie für stillende Frauen und Reconvalescenten, aber so theuer, dass arme Leute davon keinen Gebrauch machen können.

Die Zubereitung der Chocolade kann hier wohl als bekannt vorausgesetzt werden, gleichwie auch die Thatsache, dass die Güte der Chocolade theils von der angewandten Cacaosorte, theils von der Zubereitungsweise, theils von den Zusätzen, welche man, ausser Zucker, der präparirten Cacaomasse zur Aromatisirung zufügt, und theils von der Vermeidung gar nicht dazu gehöriger Substanzen (Verfälschungen) abhängig ist.

Als beste Cacao bezeichnet Chevallier die auch schon allgemein als solche anerkannte *Caraccas-Cacao* und erinnert er daran, dass man sie nach Payen durch Alkohol von der Trinidad-Haiti-Gujana- und anderen Cacaosorten unterscheiden könne, indem derselbe damit einen gelben Auszug liefere, während diese letzteren damit einen gesättigt violetten Auszug hervorbrächten.

In Rücksicht auf die Fabrikation bemerkt Chevallier, dass man in Frankreich so enorme Mengen von der Chocolade consumire, dass sich hier 4 grosse und 24 kleinere Etablissements mit über 6000 Commanditen in Paris mit der Bereitung derselben beschäftigten. Lange Zeit, gibt er ferner an, habe man die Fabrikation nach mexicanischem Vorbilde durch Verreiben der Ingredienzen auf Steinen oder in Mörsern von Eisen oder Bronze ausgeführt, und dabei auch aus den dadurch hineinkommenden Gehalt an Eisen in der Weise einen unrechtlichen Vortheil gezogen, dass man die Chocolade mit grösseren oder geringeren

Mengen von Ocher versetzte oder verfälschte, die Zubereitung aber auch in neuerer Zeit dadurch verbessert, dass man Gefässe von Glas oder Porcellan zum Verreiben anwende, dadurch den Eisengehalt vermeide und die Verfälschung mit Ocher sicherer entdeckbar mache.

Verfälschungen der Chocolade sind nach Chevallier nicht allein schon in der ersten Zeit (wofür auch die obigen Vorschriften redend sprechen) im unerhörtem Grade vorgekommen, sondern sie werden auch noch gegenwärtig in kaum glaublicher Ausdehnung geübt, und dazu rechnet Chevallier

1. Eine *künstliche Vermehrung des Gewichts* mit Stärke, Mehl von Cerealien, Hülsenfrüchten und Mais, ferner mit Dextrin, Mandelkleie, Gummi, Ocher, Mennige, Zinnober und Pulver von Cacaoschalen (wegen der Prüfung auf Stärke, Stärkehaltige Mehlsorten und pulverisirte Cacaoschalen s. S. 157 dieses Berichts, und die Verfälschungen mit Ocher, Blei- und Quecksilberpräparaten müssen theils durch Verbrennung und Einäscherung aus der Masse und den Bestandtheilen der Asche und die mit Zinnober in ähnlicher Weise wie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen ermittelt werden. — Schlechte Cacaosorten, welche Chevallier hierher rechnet, können doch wohl nur eine schlechte Chocolade zur Folge haben.

2. *Ersetzung des Cacaofetts* durch billigere Pflanzen- und Thierfette. Diese sind jedoch schon durch den höheren Schmelzpunkt zu erkennen, welchen sie dem Cacaofett ertheilen, denn während dasselbe bei + 24 bis 25° schmilzt, kann der Schmelzpunkt desselben durch jene fremden Fette auf + 26 bis 28° erhöht werden (allein genügt die Abscheidung des Fetts und Prüfung seines Schmelzpunkts aber doch wohl noch nicht, indem man ja ein wenig flüssiges Fett zugefügt haben könnte).

3. *Aromatisiren mit Storax liquidus oder Perubalsam* anstatt der Vanille.

4. *Versetzen mit Cantharidenpulver* in Bordellen etc. als verbrecherisches Reizmittel. Barruel hat zwar nur ein Beispiel der Art als in Frankreich unerhört angegeben, aber Chevallier erklärt es für weltbekannt, dass vielleicht nirgends mehr Cantharidenpulver zu einem solchen verdammenden Endzweck verbraucht werde, als in Paris. Mittelst eines Mikroscops kann man dann die Bruchstückchen der metallisch grün glänzenden Flügeldecken der Canthariden bemerken und wo dies nicht möglich, muss nach Dragendorff's Methode ein analytisches Verfahren auf Cantharidin einschlagen werden.

5. *Scheinbare Verfälschungen*, d. h. eine schlechte Beschaffenheit der Chocolade, die durch schlechte und unreife Cacaobohnen, durch zu starkes Rösten derselben, durch langes Liegen der Chocolade an zu warmen Orten (wo sie das Arom verliert) und durch längeres Verweilen der Cacaobohnen oder der Chocolade in nächster Nähe von Taback, Copaivabalsam und anderen Gegenständen, wodurch sie einen fremden und widrigen Geruch bekommt, herbeigeführt wird.

7. Pilulae. Pillen.

Die in jüngster Zeit angefangene Verwendung des Cacaofetts als Vehikel zu Pillen, welche Phosphor in Substanz enthalten sollen, ist von Schulze (Archiv der Pharmacie CCII, 27) ganz vortrefflich befunden worden. Löst man nämlich den Phosphor in dem geschmolzenen Cacaofett warm auf, lässt dann die Lösung bis zum Erkalten und Erstarren zugedeckt stehen, und knetet man die Masse in der warmen Hand eine Weile tüchtig durch, so bekommt sie zum Formiren zu Pillen eine Plasticität, welche nichts zu wünschen übrig lässt. — In ähnlicher Weise eignet sich nach seinen Versuchen das Cacaofett auch zu

Suppositorien (Jahresb. für 1871 S. 426), welche pulverige Substanzen einschliessen sollen, wenn man das geschmolzene Fett damit bis zum Erkalten agitirt, die Masse dann in der warmen Hand knetet und, wenn gehörig plastisch geworden, formt.

8. Pulveres. Pulver.

Pulvis Gummi arabici. Die Herstellung eines höchst feinen Pulvers von Gummi arabicum, mag man es wie gewöhnlich einkaufen oder selbst bereiten, ist mit einigen Nachtheilen verbunden ,auf welche Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 242) aufmerksam macht. Es ist dazu nämlich erforderlich, dass man das Gummi in Stücken anhaltend und scharf austrocknet, wobei es nicht allein einen Verlust bis zu 10 Proc. natürlicher Feuchtigkeit erfährt, in Folge dessen es sich auf längere Zeit nicht rasch in Wasser löst und Oel-Emulsionen damit nicht gelingen wollen, sondern auch eine gewisse Veränderung erleidet, so dass es eine alkalische Kupferlösung in der Wärme zu reduciren vermag. Hager räth daher, die Gummistücke nur 1 Tag lang bei höchstens +30° zu trocknen, wobei sie nur 2 bis 2,5 Proc. Feuchtigkeit verlieren, und dann nur ein mittelfeines Pulver daraus zu bereiten.

Pulvis Piperis. Wie wohl man daran thut, das Pulvern des Pfeffers selbst vorzunehmen, weisen die von Bouchardat (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 107) bei dem Pulver sowohl von schwarzem als auch weissem Pfeffer im französischen Handel gemachten und mitgetheilten Erfahrungen ganz entschieden aus. Derselbe fand nämlich das Pulver des *schwarzen Pfeffers* sehr häufig mit Linsenmehl, Paradieskörnern, Presskuchen von Leinsamen und Sesamsamen, Kalk etc. und am allerhäufigsten mit dem Parenchym von Kartoffeln, wie es bei der Stärkefabrikation abfällt, vermischt und das des *weissen Pfeffers* mit Kalk, Talk Stärke etc. verfälscht. Bouchardat gibt Prüfungs-Verfahren auf diese Verfälschungen an; dieselben sind theils mikroscopische und

theils chemische, jedenfalls viel weitläufiger und zum Theil auch unsicherer, als die Selbstbereitung des Pulvers, und glaube ich daher hier von einem specielleren Referat darüber abstrahiren zu dürfen.

9. Sapones. Seifen.

Den im vorigen Jahresberichte S. 503 mitgetheilten wissenschaftlichen Erörterungen über die Herstellung der zum pharmaceutischen Gebrauch nöthigen *Seifen* von richtiger Beschaffenheit, hat Barkhausen (Archiv der Pharmacie CCII, 18) nun auch specielle Vorschriften zur Bereitung der 3 folgenden officinellen Formen in der Art angeschlossen, dass sie den Anforderungen der Pharmacopoe möglichst entsprechen, nämlich

1. *Sapo medicatus*. Hierzu löst man 100 Theile Olivenöl in 150 Theilen einer filtrirten Lösung von kaustischem Natron in Alkohol, welche 12 Th. NaO enthält, bei + 100° digerirend auf, fügt dann 200 bis 300 Theile reines Wasser hinzu und verdunstet auf einem Wasserbade bis zur Trockne.

2. *Spiritus Saponis*. Dazu löst man 100 Theile Olivenöl in 300 Theilen einer filtrirten Lösung von kaustischem Kali in Alkohol, welche 16,5 Theile KO enthält, bei + 100° digerirend auf, setzt dieses Digeriren noch etwa 1 Stunde lang fort, und vermischt die Flüssigkeit mit 250 Theilen Weingeist und 350 Theilen Rosenwasser.

3. *Linimentum saponato camphoratum* (Opodeldoc) *liquidum*. Hierzu löst man 100 Theile Olivenöl in 300 Theilen einer filtrirten Lösung von kaustischem Kali in Weingeist, welche 16,5 Th. KO enthalten, bei + 100° digerirend auf, setzt das Digeriren noch etwa 1 Stunde lang fort und vermischt die Flüssigkeit mit 600 Theilen Weingeist, 400 Th. Wasser, 25 Th. Campher, 5 Th. Thymianöl, 10 Th. Rosmarinöl und 40 Th. Ammoniakliquor.

Es ist klar, dass diese 3 Präparate das aus dem Olivenöl bei der Verseifung sich erzeugende *Glycerin* enthalten, aber Barkhausen ist der Ansicht, dass dasselbe das von der Sapo medicatus wohlbekannte leichte Ranzigwerden wohl verhindern, und bei den beiden letzten Präparaten nicht schaden werde.

Bekanntlich geben die Seifen mit Wasser eine trübe Lösung, in der sich nachher ein Absatz bildet, und hat man bisher angenommen, dass sich die Seife zersetze in ein saures Salz, welches sich ausscheide, und in freies Alkali, welches in dem Wasser aufgelöst bleibe. Fricke (Chemisches Centralblatt 3 F. IV, 576) hat nun analytisch nachgewiesen, dass eine Zersetzung allerdings stattfindet und dass der Absatz auch ein saures fettsaures Salz ist, dass aber in der Lösung nicht reines Alkali, sondern ein basisches fettsaures Salz aufgelöst bleibt. Von einer Natronseife, die aus 89,55 Proc. fetten Säuren und 10,45 Proc. Natron bestand, enthielt nämlich der abgeschiedene Theil 91,36 Proc. Proc. fette

Säuren und 8,64 Proc. Natron, der aufgelöst gebliebene Theil dagegen 86,51 Proc. fette Säuren und 13,49 Proc. Natron.

10. Syrupi. Syrupe.

Syrupe und *Säfte* von *Früchten* kann man nach Puscher (Hager's Pharmac. Centralhalle XIV, 237) auf die schon öfter besprochene und sehr tadelnswerthe Färbung mit *Anilinroth* (Fuchsin) schon einfach dadurch prüfen, dass man einen Faden von Wolle oder Seide eintaucht und eine Zeitlang darin verweilen lässt, indem sich derselbe dann wohl gefärbt zeigt, aber die Farbe verschwindet beim Auswaschen mit Wasser völlig, wenn sie von den natürlichen Farbstoffen der Fruchtsäfte herrührt, dagegen kann man Anilinfarben mit Wasser nicht auswaschen.

Hildebrand (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 82) gibt ferner an, dass die Pharmacopoea germanica bei den Vorschriften zur Bereitung von

Syrupus Ferri jodati und
Syrupus Rhoeados

in so fern nicht unerhebliche Fehler begangen habe, dass bei dem ersteren *zu viel Zucker* und bei dem letzteren *zu wenig Wasser* vorgeschrieben sey.

11. Tincturae. Tincturen.

Bestimmung des Gehalts an wahren Weingeist in Tincturen und in verdünntem Alkohol. Diese Bestimmung kann zwar mittelst des Vaporimeter von Geissler analytisch genau gemacht werden, aber nicht so rasch wie es bei Apotheken-Revisionen möglich ist., Rosenblat (Pharmac. Zeitschrift für Russland XII, 518) empfiehlt daher das folgende, zwar nicht absolut genaue, aber für den vorliegenden Fall völlig genügende und sehr rasch anwendbare Verfahren:

In eine in 0,1 C.-C. eingetheilte Burette, welche bei 16 C.-C. zugeschmolzen ist, werden 7 C.-C. *Chloroform* und 8 C.-C. (d. h. bis zum Nullstrich) der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit 70 bis 75° Tr. eingegossen, dieselbe mit einem Kork verschlossen, einige Minuten lang beide Flüssigkeiten kräftig durch einander geschüttelt, die Burette nun auf einige Minuten in Wasser von +40 bis 50° und nach nochmaligem Durchschütteln in Wasser von +17° zur Abkühlung gebracht. Nachdem die Burette kurze Zeit (5 Minuten) einer horizontalen und darauf vertikalen Richtung überlassen worden ist, soll das Volum genau 15 C.-C. betragen, ist letzteres aber grösser, so muss es bis dahin nochmals abgekühlt werden. In der Burette beobachtet man nun 2 übereinander geschichtete Flüssigkeiten, der Punkt, wo die Berührungsfläche beider liegt, wird notirt und ist dann der Alkoholgehalt

aus der nebenstehenden Tabelle zu ersehen; wenn nämlich 8 C.-C. der Tinctur mit Chloroform ausgeschüttelt werden, so fällt die Berührungsfläche bei

2,5	C.-C.	für	75	Proc. Tr.	Alkohol
2,7	„	„	73	„	„
2,9	„	„	71	„	„
3,0	„	„	70	„	„
3,2	„	„	68	„	„
3,45	„	„	66	„	„
3,75	„	„	64	„	„
4,05	„	„	62	„	„
4,4	„	„	60	„	„

Liegt laut der Pharmacopoe eine Flüssigkeit vor, welche mehr als 75 Proc. enthält, so muss sie auf 70 Procent herabgesetzt werden, was leicht erreicht wird, wenn man aus einer Messpipette dem Volum nach mit Wasser verdünnt; z. B. 10 C.-C. Tinctur à 90 Proc. + 3 C.-C. Wasser = 70 Proc. Sollte sich bei diesem Verdünnen einer Tinctur etwas ausscheiden, so muss sie filtrirt und das Filtrat zur Prüfung benutzt werden. Selbstverständlich ist den hierbei erhaltenen Graden die Zahl 20 hinzu zu addiren.

In dieser Art erhaltene Resultate stimmten mit denen mittelst eines Vaporimeters nach Geissler befriedigend überein.

Schliesslich bemerkt Rosenblat noch dass, wenn die Tincturen nach der gesetzlichen Vorschrift bereitet werden, der Gehalt an Alkohol theils durch Verdunstung und theils durch den Wassergehalt der zu extrahirenden Ingredienzen abnimmt, dass aber diese Abnahme nicht mehr als 2 bis 3 Proc. betragen kann.

Tinctura Kino. Um aus dem Kino eine Tinctur herzustellen, welche die unangenehme Eigenschaft nicht hat, zu coaguliren und dadurch unbrauchbar zu werden, hat es M. Connor (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 260) erfolgreich gefunden, wenn man 1½ Theil Kino, 1½ Theil trockenen Sand und 1 Theil Magnesia carbonica fein durch einander reibt, das Gemisch mit verdünntem Alkohol völlig durchtränkt, 1 Stunde stehen und durch die Masse dann so viel Spiritus deplacirend durchgehen lässt, dass das Percolat der Vorschrift entspricht.

Das Gelatiniren rührt bekanntlich von einem löslichen Pektinstoff her, der sich dann in der Tinctur in einen unlöslichen Pektinstoff verwandelt, welcher bei seinem Ausscheiden die ganze Flüssigkeit bindet und damit zu einer Gelee erstarrt. Ein Kino, welches eine solche Tinctur nicht gibt, kann bekanntlich nicht als echtes Kino angesehen werden. Nun bemerkt Maisch in einer Notiz zu Connor's Angabe, dass durch die Magnesia usta wahrscheinlich der Pektinstoff gebunden und aus der Tinctur zurückgehalten werde, inzwischen knüpft Maisch daran sehr richtig auch die Frage, ob die Magnesia nicht auch die Kinogerbsäure ganz oder theilweise binde und unlöslich mache, zumal nach Gerding

die Kinogerbsäure durch kohlensaure Magnesia wenigstens beim Erhitzen ganz niedergeschlagen werde, während die Flüssigkeit tief roth gefärbt würde. Diese Frage muss also vor Anwendung des Verfahrens von Connor erst noch gründlich geprüft werden, indem die Kinogerbsäure der wesentliche Bestandtheil der Tinctur ist, während der Pektinstoff ihr wohl keine medicinische Bedeutung geben dürfte.

Dagegen scheint eine Vorschrift von Rother (Americ. Journal of Pharmacy 4 Ser. III, 398) alle Beachtung zu verdienen, wenigstens da, wo sie häufig verlangt wird, wenn man es nicht vorzieht, sie bei weniger häufigen Anforderungen ex tempore zu bereiten. Rother verreibt nämlich 3 Unzen fein pulverisirtes Kino sorgfältig mit 1/2 Pint *starkem* Alkohol eine angemessene Zeitlang, lässt sedimentiren, giesst die entstandene Lösung klar ab, verreibt den Rückstand nochmals mit 1/2 Pint starkem Alkohol und darauf mit der vorher abgegossenen Lösung, lässt die Mischung unter öfteren Durchschütteln 1/2 Stunde lang stehen, filtrirt nun, presst den Rückstand aus, setzt die abgepresste und filtrirte Flüssigkeit dem Hauptfiltrat zu, und versetzt dasselbe mit so vielem Wasser, dass die nun fertige Tinctur 2 Pints beträgt.

Der starke Alkohol dürfte aus dem Kino wohl alles Wesentliche aufnehmen und den wahrscheinlich für die Tinctur unwesentlichen Pektinstoff so vollständig ungelöst lassen, dass er die Tinctur nicht mehr trübe machen kann.

Tinctura Opii crocata et simplex. Während die frühere Preuss. Pharmacopoe zur Bereitung dieser beiden Tincturen ein *Maceriren* vorschrieb, verlangt die Pharmacopoea germanica eine 8tägige *Digestion*, aber sonst ein gleiches Verhältniss der Materialien und dasselbe spec Gewicht von den fertigen Tincturen wie früher, und da sie ausserdem bemerkt „*partes decem continent quae ex una parte Opii solvi possunt*“ so erblickt ein Hr. E. P—s (Hager's Pharm. Centralhalle XIV, 245) darin eine Contradictio in adjecto, weil es ihm unmöglich erscheint, dass bei der 8tägigen Digestion nicht ein nennenswerthes Quantum von Weingeist verloren gehe, und völlig dieselben Producte resultiren könnten wie durch Maceration, wodurch sich der Laborant folglich gezwungen sehe, auf die eine oder andere Forderung nicht eingehen zu können, in welcher Beziehung P—s die Beibehaltung der Maceration als das alleinig Richtige betrachtet.

Tinctura Rhei aquosa. Den zahlreichen Vorschriften zur Bereitung dieser Tinctur hat Moore (Americ. Journ. of Pharmacy 4 Ser. III, 306) noch eine neue hinzugefügt, worin auch ein reichlicher Zusatz von Glycerin vorkommt. Ref. glaubt hier darauf hinweisen zu dürfen.

12. Unguenta. Salben.

Unguentum cereum. Ein Correspondent der „Bunzl. pharm. Zeitung XVIII, 38" theilt mit, dass die von der Pharmacopoea germanica vorgeschriebene Bereitung dieser Salbe mit gelbem Wachs ein Präparat liefere, welches nach Angabe vieler Aerzte einen nicht unbedeutenden Reiz in Wunden ausübe, und frägt an, ob man auch anderswo diese Beobachtung gemacht habe, und wie man diesen Uebelstand abhelfen könne. Als eine Antwort darauf theilt Smit (Archiv der Pharmacie CCII, 321) von dem

Unguentum Plumbi, welches ja auch mit gelbem Wachs bereitet werden soll, eine entgegengesetzte Erfahrung mit, indem ein Patient, der diese Salbe gegen ein hartnäckiges Uebel längere Zeit brauchen musste, die mit dem gelben Wachs bereitete Bleisalbe weit geringer reizend gefunden haben will, als die mit weissem Wachs. Smit hält es daher für nicht unmöglich, dass da, wo man eine reizende Wirkung bemerkt habe, vielleicht ein verfälschtes gelbes Wachs vorgelegen haben könne und zu der Salbe angewandt worden sey, zumal das Wachs ja so häufig mit dem meist schon ranzigen Cera japonica etc. versetzt werde, und habe er kürzlich selbst ein als gelbes Wachs bezeichnetes Kunstproduct gesehen, welches ausser der schön gelben Farbe keine andere Eigenschaft von Wachs besessen hätte (war dieses nicht das im vorigen Jahresberichte S. 409 angeführte Ceresin irgend womit gelb gefärbt?).

Unguentum cereum und Plumbi sind aber so verschiedene Salben, dass man dadurch die oben gestellte Anfrage wohl noch nicht als völlig entschieden ansehen kann, indem ja das auch ganz unverfälschte gelbe Wachs einen reizend wirkenden Körper, wenn auch nicht immer, enthalten kann, der durch Bleioxyd aus dem Bleiessig gebunden und unwirksam gemacht wird.

In Betreff des Unguentum cereum führt Hildebrand (Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 82) an, dass Patienten, welche wochen- ja monatelang diese mit *weissem* Wachs bereitete Salbe gebraucht und dann die mit *gelbem* Wachs bereitete Salbe zur Anwendung bekommen hatten, nicht genug zu rühmen gewusst hätten, wie merklich besser die Heilung ihrer Wunde nach der neuen Salbe vorschreite, und dass man auch im Handverkauf die mit gelbem Wachs dargestellte Salbe als vorzüglicher heilend mehr als früher begehre. Es dürfte sich daher wohl nur um *echtes* gelbes Bienenwachs dazu handeln.

Unguentum Glycerini. Nachdem Steffen (Archiv der Pharmacie CCII, 322) die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung dieser Salbe, nämlich nach

	Stärke:	Glycerin:	Wasser:
Hager	1	5	0 Th.
Pharmacopoea germanina	2	10	1 „
„ gallica. .	1	15	0 „
British Pharmacopoeia .	1	8	0 „

vorgeführt hat, bemerkt er dazu, dass, ganz abgesehen von der durch die ungleichen Verhältnisse der Ingredienzen bedingten verschiedenen Consistenz und von den geringen Schwierigkeiten, welche die verlangten Behandlungsweisen der Ingredienzen bis zum gleichmässigen Anschwellen der Stärke auf einem Dampfbade herbeiführen können, die Producte auf längere Zeit nicht haltbar seyen, indem sich allmälig Glycerin daraus abscheide und dadurch die Consistenz der Salbe entsprechend verändere, und dass sich diejenigen Producte noch am längsten conserviren liessen, bei deren Bereitung ein Zusatz von Wasser ganz weggelassen würde.

Um nun diesen Uebelstand zu beseitigen, empfiehlt er das folgende in seiner Praxis schon jahrelang bewährt gefundene Bereitungs-Verfahren:

Man reibe 1 Theil echtes *Amylum Marantae* möglichst fein, vermische es gleichförmig mit 19 Theilen reinem Glycerin und erhitze das Gemisch in einer emaillirten — event. Porcellankapsel unter gehörigem Umrühren über freiem Feuer, und man hat dann schon in einigen Minuten eine klare Masse von guter Consistenz, welche sich Monate lang ganz unverändert aufbewahren lässt. Dieselbe kann mit jedem Arzneikörper, sowohl in Pulver als in concentrirten Glycerin-, Wasser- oder Weingeistlösungen, so wie mit jeder anderen Salbe, bei letzteren unter Zusatz von einigen Tropfen irgend eines fetten Oels, zu einer schönen Salbe vermischt werden.

Von einem Anbrennen bei dem Erhitzen über freiem Feuer kann keine Rede seyn, wenn man fortwährend die Masse umrührt, es könnte dann das Erhitzen selbst bis zum Destilliren des Glycerins getrieben werden, ohne dass ein Anbrennen erfolgt und ist Steffen überzeugt, dass jeder College die Brauchbarkeit seiner Methode bald anerkennen werde.

Unguentum Plumbi tannici. Die zu dieser *gerbsauren Bleisalbe* von der Pharmacopoea germanica geforderte Bereitung findet Diez (N. Jahrbuch der Pharmacie XL, 91) so weitläufig, dass es zuweilen an Zeit mangeln könne, um sie vorschriftsmässig herzustellen, und hat er daher eine expeditere Anfertigung derselben, namentlich wenn es sich um kleinere Mengen handelt, mit trocknem gerbsauren Bleioxyd zu ermitteln gesucht, ohne der Salbe eine andere Bedeutung zu geben, wie sie nach der Vorschrift haben muss, und glaubt er die folgende empfehlen zu können:

Man bereitet nach genannter Pharmacopoe das Plumbum tannicum pultiforme und lässt dieses ohne den Spiritus-Zusatz in gelinder Wärme trocken werden, um es nun fein zu zerreiben;

aus der angewandten Eichenrinde erhält man davon 15 bis 16 Procent.

Dann verreibt man davon 3 Theile und 1 Theil Stärke mit 7 Theilen Wasser und 5 Theilen Glycerin und erwärmt die Mischung bis zu einer glutinösen Masse.

Die so hergestellte Salbe soll sich mehrere Wochen lang völlig tadellos erhalten.

e. Pharmaceutische Miscellen.

1. *Sal Thermarum carolinarum.* Von dem sogenannten *Carlsbader Salze* existiren bekanntlich 2 Sorten im Handel, wovon die *eine* durch Verdunsten des natürlichen Sprudelwassers zu Carlsbad gewonnen, daher mit dem Beiwort *natürliches* gekennzeichnet und ungeachtet der einfachen und billigen Herstellung sehr theuer (pro Pfund etwa 52 Gr.) verkauft, und die andere durch Vermischen der in dem Sprudelwasser durch Analyse gefundenen Salze in derselben entsprechenden Verhältnissen hergestellt, daher *käufliches* genannt und zu einem unverhältnissmässig billigen Preis (pro Pfund etwa 3 Gr.) von Fabrikanten angeboten wird.

Uloth (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 5) hat nun 4, aus verschiedenen renomirten Handlungshäusern bezogene Arten von dem natürlichen und 8 Proben von dem käuflichen Salze analysirt und gefunden nach Procenten in den

1. *natürlichen Salzproben*

	wasserfrei:				wasserhaltig (wie im Handel):			
$NaO + SO^3$	84,69	83,340	90,73	80,45	36,70	41,46	48,63	38,63
$NaO + CO^2$	14,06	15,743	8,44	16,01	6,09	7,83	4,52	7,69
NaCl	1,25	0,917	0,83	3,54	0,54	0,46	0,45	1,70
HO	0	0	0	0	56,67	50,25	46,40	51,98

2. *künstlichen Salzproben*

a. wasserfrei:

$NaO + SO^3$	85,15	96,03	91,42	91,12	80,32	84,14	84,92	81,66
$NaO + CO^2$	14,43	2,02	7,76	7,67	17,28	14,10	13,01	17,06
NaCl	0,42	1,95	0,82	1,21	2,40	1,76	1,00	1,28
$KO + SO^3$	0	0	0	0	0	0	1,07	0

b. wasserhaltig (wie im Handel):

$NaO + SO^3$	43,086	45,98	40,59	43,50	39,46	42,06	40,39	39,26
$NaO + CO^2$	7,301	0,97	3,45	3,66	8,48	7,05	6,19	8,20
NaCl	0,213	0,93	0,36	0,58	1,18	0,88	0,47	0,62
$KO + SO^3$	0	0	0	0	0	0	0,51	0
HO	49,400	52,12	55,60	52,26	50,88	50,01	52,44	51,92

Nach der Analyse von Berzelius enthält das Carlsbader Wasser die genannten ersten 3 Salze in einem relativen Gewichts-Verhältnisse, dass sie das daraus durch Verdunsten bereitete Salz, wenn ihre relativen Mengen unverändert in dasselbe ein-

treten, nach folgenden Procenten, denen ich die Vorschrift der Pharmacopoea hannoverana aus einem gleich anzuführenden Grunde angeschlossen habe, enthalten müsste:

wasserfrei berechnet		Pharm. hannov.	
Schwefelsaures Natron	52,928	Natr. sulphur. sicc. pulv.	71,429
Kohlensaures Natron	25,826	„ bicarbonic. pulv.	21,428
Chlornatrium	21,246	Natrium chlorat. pulv.	7,143

Da aber diese Salze keine Doppelsalze bilden, dieselben auch sehr ungleich in Wasser löslich sind und eine verschiedene Neigung zum Krystallisiren haben, so kann das aus einer Lösung, welche jene Salze in den berechneten Procenten enthält, anschiessende Salz natürlich nur eine sehr verschiedene Mischung von denselben haben, nicht allein in den bei weiteren Verdunstungen nach einander entstehenden Auskrystallisirungen, sondern auch in jeder auf einander folgenden Krystallisations-Portion je nach der Temperatur und Concentration der Salzlauge, und ist es dabei gleichgültig, ob man das natürliche Wasser oder eine künstliche nach obigen berechneten Procenten gemachte Lösung der 3 Salze verdunsten und krystallisiren lässt, wie solches Uloth's Analysen deutlich genug ausweisen. Will man also ein constantes, die natürlichen Salze in unverändertem Verhältnisse enthaltendes Präparat erzielen, so bleibt nichts anderes übrig, als *entweder* das natürliche Sprudelwasser gerade zu bis zur Trockne zu verdunsten und, wenn man ein sich klar lösendes Salz haben will, die im Anfange des Einkochens sich ausscheidenden anscheinend unwesentlichen Bestandtheile (Kalk, Thonerde, Talkerde, Kieselerde, Eisen und Mangan) einmal abzufiltriren, *oder* die betreffenden Bestandtheile für sich dargestellt, mit einander genau zu vermischen, dieselben aber nicht so, wie z. B. die Pharmacopoea hannoverana, auf nur 3 der Hauptgewichts-Bestandtheile zu beschränken und sogar nach sehr abweichenden Verhältnissen anzuwenden, wenn man es dem natürlichen Salzgemisch gleich und also auch schwefelsaures Kali, Jod und Brom enthaltend künstlich und dadurch weit billiger haben will. Offenbar erst dann würde die Behauptung der Aerzte und Anderer nicht mehr begründet erscheinen, dass das natürliche Salzgemisch wirksamer sey, als das künstliche und jenem nicht substituirt werden dürfe. Ausserdem würde das natürliche Salzgemisch durch Verdunsten des Sprudelwassers bis zur Trockne immer nur gleichmässig beschaffen und wirkend ausfallen können, wenn man es in dem unerweisbaren Wahn, dass es in Folge eines Gehalts an „Brunnengeist“ wirksamer sey, dennoch bevorzugen wollte.

Uloth findet es auffallend, dass sowohl das natürliche als auch das künstliche Salz kein schwefelsaures Kali enthält, welches Berzelius zwar nicht, aber Göttl 1857 in nicht unbedeutender Menge in dem Sprudelwasser fand. Der geringe Gehalt an diesem Salz in der unter 7 aufgeführten künstlichen Probe rührte offenbar davon her, dass man die Salzlösung sehr stark eingekocht und dann bei +6 bis 8° hatte krystallisiren gelassen.

2. *Kumis* oder *Kumys*. Aus dem „Journ. d. russ. Ministeriums des Innern“ theilt Hager (Centralhalle XIV, 4) die folgenden Angaben darüber von D. v. Dahl mit:

Kumys ist in Gährung übergegangene Stutenmilch, welche die nomadisirendeu Völker Russlands (Kirgisen, Baschkiren, Turkomanen, Noyajen etc.) vielfach als Nahrungsmittel und als Arznei gebrauchen. Man kann den Kumys weder eingesäuerte noch direct saure Milch nennen, da die Gährung dabei zugleich eine saure und eine weinige ist. Die Bereitung ist zwar einfach, erfordert aber doch Kenntniss und Aufmerksamkeit. Die Kirgisen und Baschkiren giessen frisch gemolkene Stutenmilch in einen ledernen, enghalsigen und durchgeräucherten Schlauch (Sabu), der einige Eimer fasst, fügen je nach den Vermögens-Umständen $^1/_3$ bis $^1/_6$ Wasser hinzu und lassen sie in der Wärme sauer werden. Anfangs muss die verdünnte Milch mit einem langstieligen Quirl in dem Schlauche unaufhörlich verarbeitet werden, wodurch man die vollkommene saure Gährung verhindert und Schaum anschlägt, d. h. man bringt durch das Quirlen viel Luft in die Flüssigkeit, welche dann nach und nach, und zwar noch vor dem eigentlichen schliesslichen Sauerwerden, in die weinige Gährung übergeht. In dem Schlauche giesst man täglich frische Milch zu der schon fertigen Säuerung, die dann um so mehr rasch säuert, da man den Kumys im Sommer schon vom Frühling an, so bald die Stuten fohlen, bereitet. Je nach der Witterung ist übrigens der Kumys schon in 12 bis 24 Stunden fertig.

Eine etwas abweichende Vorschrift gibt Dr. v. Thielmann zu Petersburg in der „Medic. Zeitung Russland“ an: Man giesst 1 bis 2 Stof Stutenmilch in eine Mulde, legt eine angemessene Menge von Sauerteig hinein und stellt die sorgfältig mit Decken eingehüllte Mulde an einem warmen Ort, indem man sie alle 3 Stunden mit einem hölzernen Löffel gut durchrührt. Nach 12-stündigem Stehen hat man die erste Art von Kumys, welche *Ssaumal* oder *Staumgal* genannt wird, und welche eine leichte angenehme Säure hat und durch wiederholtes Zugiessen von frischer Stutenmilch stärker gemacht werden kann. Wenn die Milch dann einige Tage an einem warmen Orte gestanden hat, so fängt die leichte Säure an in eine starke überzugehen und der Kumys erhält dabei einen geistigen Geschmack, worauf die Mulde nicht mehr in der Wärme stehen bleiben darf, um so mehr, da der Kranke im Anfange der Kur nur den leichten Ssaumal geniessen darf und sich nur dann allmälig an den Gebrauch des starken Kumys gewöhnen muss.

Der Geschmack des Kumys ist nach v. Dahl süsslich sauer, und er verursacht beim Trinken in der Nase dasselbe Gefühl, wie kohlensaure Getränke. Zugleich besitzt er einen besonderen Nebengeschmack und Geruch, besonders kurz vor und nach dem Trinken. Nach der Meinung von Einigen soll dies von dem ledernen Schlauch herrühren, was jedoch zweifelhaft ist, da in einem hölzernen Gefäss bereiteter Kumys denselben Geschmack und Ge-

ruch besitzt, nur saurer schmeckt und weniger moussirt. Die Kirgisen und Baschkiren versichern einstimmig, dass ein guter Kumys in dem genannten ledernen Schlauche erzielt werden könne, weil die Milch darin nicht so leicht friere und kühler bleibe.

Länger an Kumys gewöhnt, zieht man ihn unwillkürlich allen anderen Getränken vor, besonders in heisser Jahreszeit. Er kühlt, stillt auf eine Zeitlang Durst und Hunger, und stärkt, nur muss man ihn nicht aus Spitzgläschen trinken oder bloss nippen, sondern während des Durstes eine tüchtige Tasse voll auf einmal hinunterstürzen; indem er den Hunger mässigt, stillt er ihn nicht gänzlich.

Eine besondere Eigenschaft des Kumys besteht darin, dass er niemals den Magen überladet oder beschwert; man kann davon nach Belieben und zu jeder Zeit trinken, ohne Beschwerden danach zu bekommen. Wollte man nach einer bedeutenden Fahrt oder Fusspromenade auch nur halb so viel Wasser trinken, so würde man ohnfehlbar schwerfällig werden, während man durch den Kumys nur lebhafter und frischer wird. Die berauschende Wirkung desselben ist höchst unbedeutend und zuweilen fast gar nicht zu bemerken, in jedem Falle sehr kurz in seiner Wirkung und lässt nicht die geringsten unangenehmen Gefühle zurück. Es ist unmöglich sich mit Kumys zu berauschen, aber man kann sich zuweilen eine leichte Fröhlichkeit antrinken, besonders mit im Herbste bereiteten Kumys, der berauschender zu seyn pflegt.

Nach Dr. Thielmann fängt man die Kur mit dem Gebrauch warmer Stutenmilch an, um den Magen zu reinigen, und nachdem derselbe 2 bis 3 Tage lang fortgesetzt worden, beginnt man den Ssaumal zu gebrauchen und erst nach 1½ Monat trinkt man den eigentlich starken Kumys. Die geeignetsten Monate für für den Gebrauch dieses Getränks sind die Monate Mai, Juni, Juli und August; andere rathen schon in der Mitte des Aprils zu beginnen. Während der Kur muss man sich vorzugsweise vor Erkältungen und Zugwind zu schützen suchen. Ruhige Spatziergänge bei stillem und warmem Wetter sind unumgänglich; schnelles und anhaltendes Gehen, so wie auch Singen, lebhaftes Sprechen, Tanzen und angestrengte geistige Beschäftigungen, müssen gänzlich untersagt werden. Wegen der Diät ist zu bemerken, dass die Speisen so einfach wie möglich zubereitet werden müssen; etwas ungesäuertes Brod und ½ Pfund Lammfleisch, ohne sonstiges Gewürz, ist das beste Mittagsessen für den, welcher den Kumys der Gesundheit wegen braucht.

3. *Fleischmehl.* Unter diesem Namen wird seit einiger Zeit ein Nebenproduct bei der Fleischextract-Bereitung zu Fray-Bentos in den Handel gebracht und als ein Fütterungs-Material empfohlen, welches wahrscheinlich aus den Rückständen des Fleisches gewonnen wird, woraus durch Auskochen jenes Fleischextract gewonnen worden ist. Pott (Chemisches Centralbl. 3. F. IV, 570)

hat dasselbe analysirt und 72,06 Proc. Proteinsubstanz, 12,42 Proc. Fett, 10,48 Proc. Wasser und 4,88 Proc. Aschenbestandtheile darin gefunden.

4. *Caffee-Extract* von Nienhaus. Ein sogenanntes und in Blechflaschen von etwa 200 Cub.-Centim. Inhalt in den Handel gebrachtes Präparat ist von Wartha (Journ. für pract. Chemie N. F. VII, 356) chemisch untersucht worden. Jede Flasche ist mit einem Kork und einer darüber gestülpten Blechkapsel so mangelhaft verschlossen, dass in manchen Flaschen eine üppige Schimmelbildung eingetreten ist. Die Analyse des Inhalts ergab:

Rohrzucker 39,31 Proc. Caffee-Extractivstoffe 9,55 Proc.
Wasser 51,24 „ Aschenbestandtheile 1,37 „

Da das Präparat nur Spuren von Fett enthält, so konnte der Gehalt an *Caffein* sehr leicht durch Auschütteln mit Benzol und Verdunsten desselben schon sogleich in nur schwach gelblich gefärbten, seideglänzenden Prismen erhalten werden, und er betrug 0,3 Procent, also ungefähr nur halb so viel, wie in rohen Caffeebohnen (aber doch wohl von bester Sorte).

Dem Extract mangelt das sogenannte Caffee-Arom, und leitet Wartha dieses von dem in dem Präparat fehlenden Fett her, welches er als den Hauptträger des Aroms betrachtet (was jedoch wohl zu beanstanden seyn dürfte).

Nach den Etiquetten an den Blechbüchsen soll man 3 bis 4 Theelöffel voll von dem Extract in einer Tasse voll heissen Wassers lösen. In dieser einen zum Trinken bestimmten Tasse von gewöhnlicher Grösse würde man also nur 0,05 bis 0,07 Grammen Caffein bekommen, während nach Aubert (Jahresb. f. 1872 S. 85) in einer Tasse guten Caffee oder Thee 0,1 bis 0,12 Grammen Caffein enthalten sein sollen. (Vrgl. S. 54 dieses Berichts).

5. *Gelatine* kann nach Henze (Polyt. Journ. von Dingler CCVII, 506) billiger, wie gewöhnlich aus Knorpel, Knochen und Häuten, aus den Nebenproducten bei der Klauenölfabrikation auf folgende Weise hergestellt werden:

Die von den festeren Beinknochen und Schuhen befreiten Füsse werden in einem Digestor bei 3 Atmosphären-Druck überhitzten Wasserdämpfen ausgesetzt, indem man die sich ansammelnde Flüssigkeit von Stunde zu Stunde ausfliessen lässt. Nach etwa 3 Stunden ist die Substanz erschöpft, und man nimmt dann von der gewonnenen Flüssigkeit das oben auf derselben in der Ruhe sich angesammelte Klauenfett ab, um dieselbe nun zur Entfernung von Ammoniak etc. mit so viel eines Gemenges von 1 Theil Holzkohle und $\frac{1}{4}$ Theil Thierkohle, dass es für 100 Theile der in der Flüssigkeit enthaltenen Gelatine 4 Theile beträgt, bis zum folgenden Tage stehen zu lassen. Dann wird die Gallert zum Schmelzen auf +20 bis 25° erhitzt, filtrirt und zur erforderlichen Consistenz verdunstet, wobei sich ein angenehmer, an Bouillon erinnernder Geruch entwickelt.

Der so erzielte Leim hat selbst in dicken Schichten kaum eine gelbliche Farbe, ist geruch- und geschmacklos, höchst elastisch und leimfähig, und man kann ihn daher zu dünnen Platten verarbeitet als sogenannte Gelatine verwenden.

6. *Kirschwasser*. Ueber dieses sehr beliebte und für manche Länder eine bedeutende Erwerbsquelle bildende spirituöse Getränk, dessen Bereitung, Bestandtheile, Verfälschungen etc. hat Brigel (Buchn. N. Repert. XXII, 297—306) eine interessante Arbeit herausgegeben, auf welche ich hier hinweisen zu sollen glaube.

7. *Vegetabilischen Leim* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle XIV, 205) eine Lösung von 2 Theilen Gummi arabicum in 5 Theilen Wasser, von der allemal 250 Theile mit der Lösung von 2 Theilen krystallisirter schwefelsaurer Thonerde in Wasser versetzt worden sind. Der Zusatz dieses Thonerdesalzes benimmt der Gummilösung die bekannte unangenehme Eigenschaft, dass sie sich in Papier je nach der Leimung desselben bis zur Durchsichkeit einsaugt, dasselbe dann gar nicht oder nur schwer an anderes Papier anklebt, so wie man mit einer blossen Lösung von Gummi auch Papier nicht an Pappe oder an Holz anzukleben vermag, was aber nach dem Zusatz des Thonerdesalzes völlig gelingt.

8. *Amykos* oder *Amykosaseptin* ist nach dem „N. Jahrbuch für Pharmacie XL, 125“ eine mit etwas *Glycerin* versetzte Lösung von *Borsäure* in einem Aufguss von *Gewürznelken* mit Wasser (Vergl. Jahresb. für 1872 S. 520).

9. *Saffranin*. Ueber dieses Farbmaterial (Jahresb. für 1871 S. 449) macht Böttger (Chemisches Centralblatt 3 F. IV, 589) weitere Mittheilungen, zufolge welcher dasselbe zum Rosafärben etc. bereits mehrfach angewandt worden ist und das Färben mit dem theuren Safflorroth ganz zu verdrängen droht. Der Handel bietet es in Gestalt eines Pulvers und eines Breis dar, und rein erhält man es daraus leicht durch Behandeln desselben mit absolutem Alkohol, worauf es ein mit grünlichem Flächenschimmer metallisch glänzendes Pulver bildet, welches eine ausserordentlich tingirende Kraft besitzt. Es gehört zu den sogenannten substantiven Farbstoffen, indem es Gewebe und Garne ohne vorhergehende Beizung färbt. Rührt man einige Partikelchen des reinen Saffranins mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure durch einander, so sieht man augenblicklich die prachtvollste blaue Farbe entstehen, und fügt man noch 1 bis 2 Tropfen Wasser hinzu, so geht die blaue Farbe in ein brillantes Smaragdgrün über, und durch abwechselnd tropfenweises Hinzufügen von Schwefelsäure und von Wasser kann man fast sämmtliche Spectralfarben von seltener Schönheit hervorrufen.

10. *Papier für Wasser undurchdringlich zu machen.* Darüber wird im „Journ. de Pharmac. d'Anvers XXXIX, 138" angegeben, dass Papierbogen, wenn man sie einen Augenblick in eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniakliquor tauche, herausziehe, walze und trockne, für Wasser völlig undurchdringlich geworden seyen und ihre Festigkeit und Dicke (Consistance) selbst in siedendem Wasser nicht verlieren. Man soll in dieser Weise behandelte Papierbogen selbst zu beliebig vielen auf einanderwalzen und dadurch entsprechend dickere fest zusammenhaftende Cartons (Pappe) herstellen und denselben durch zwischen gelegte Fasern oder Gewebe noch mehr Festigkeit ertheilen können. Die Kupferlösung soll dadurch hergestellt werden, dass man Kupferbleche in Ammoniakliquor von 0,88 spec. Gewicht unter Zutritt von Luft bis zur starken blauen Färbung liegen lässt.

Papier, Baumwollen-, Leinen- und Seidenstoffe, Tischlerleim und Gelatine soll man auch gegen Wasser undurchdringlich und darin unlöslich machen können, wenn man sie in geeigneter Weise mit Kalibichromat behandelt. Um z. B. dem Tischlerleim und der Gelatine diese Eigenschaft zu ertheilen, soll man der Lösung von 50 Theilen derselben in dem Augenblicke, wo man Anwendung davon machen will, 1 Theil Kalibichromat zusetzen, und bei völligem Tageslichte arbeiten.

Die Japanesen sollen das Papier zu ihren Regenschirmen in dieser Weise präpariren. — Dieselben mögen solches jetzt wohl thun, aber jene Schirme waren doch weit länger bekannt als das Kalibichromat.

11. *Tannin.* Dieses zu technischen Zwecken (in der Färberei, Wein- und Bier-Pathologie etc.) bestimmte Fabrikproduct wird nach Kuntz (Zeitschrift des allgemeinen Oesterreichischen Apothekervereins XI, 55) gegenwärtig wohl vorzugsweise aus chinesischen und japanischen Galläpfeln auf folgende Weise dargestellt:

Die Galläpfel werden möglichst fein zerstossen, in grösseren cylindrischen Gefässen von Weissblech 4 Mal nach einander mit der 3 bis 4fachen Gewichtsmenge eines Gemisches von möglichst starkem Alkohol und Aether kräftig schüttelnd behandelt, die Auszüge jedesmal abgeschieden, mit einander vermischt, geklärt, in eine doppelwandige kupferne Blase gebracht und der Aether-Alkohol zu neuer Verwendung durch Wasserdampf abgetrieben. Das zurückbleibende Tannin wird dann in seiner 2 bis 3fachen Menge eines eisenfreien heissen Wasser aufgelöst und die Lösung 1 Tag lang ruhig gestellt, wobei sich daraus eine ansehnliche Menge eines grünlichen harzartigen Körpers an der Oberfläche abscheidet, welcher entfernt wird. Ist die Lösung nun nicht klar, so lässt man sie durch ein Kohlenfilter gehen, um sie dann auf einem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz zu verdunsten. Bei dem Verdunsten an der Luft färbt sich dieselbe dunkel, und hat man daher empfohlen, das Verdunsten im Vacuo vorzunehmen. Das

syrupförmige Liquidum wird hierauf in Formen von Weissblech eingegossen, darin austrocknen gelassen und schliesslich in einer sogenannten Indigomühle mit Kanonenkugeln zum möglichst feinen Pulver gemahlen, in welcher Form man das Tannin der leichteren Löslichkeit wegen verlangt.

Je mehr Aether gegen den Alkohol zum Extrahiren angewandt worden, und je mehr die Luft beim Verdunsten der Auszüge ausgeschlossen wurde, desto heller fällt das Präparat aus. Ein Ausziehen der Galläpfel mit Wasser ist nicht zulässig, weil es zu viel fremde, färbende und nachher nicht practisch zu entfernende Substanzen daraus mit aufnimmt, während ein durch Ausziehen mit blossem Alkohol bereitetes Präparat zu mehreren technischen Verwendungen genügen würde. Das mit Aether-Alkohol bereitete Präparat ist immer das reinste und beste, und leicht daran erkennbar, dass ihm der Geruch nach Aether hartnäckig anhaftet.

Dieses Tannin hat deswegen für Pharmaceuten ein besonderes Interesse, dass man es nicht in der Receptur anwenden darf, zumal es auch aus anderen Gerbsäure-haltigen Substanzen (Sumach, Myrobalanen, Dividivi, Knoppern etc. bereitet zu werden scheint, und überhaupt auch nicht rein genug ist. Zur Bereitung von Tinte dürfte es aber wohl vortheilhaft angewandt werden können.

12. *Oblaten.* Eine durch den fortgesetzten Gebrauch rother Oblaten bewirkte Vergiftung veranlasste Bernhart (Buchn. N. Repert. XXII, 394), dieselben einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, und hat er factisch nachgewiesen, dass sie mit durchschnittlich 9 Proc. Mennige roth gefärbt waren. Die Bestimmung geschah durch Verbrennung und Prüfung der zurückbleibenden Asche. Den Gehalt an Mennige kann man auch schon sogleich direct dadurch erfahren, dass mit warmer Salpetersäure befeuchtete Stellen auf den Oblaten braun werden.

13. *Briefcouverte, grüne.* Aus Schreibmaterialien-Handlungen in München entnommene verschiedene Sorten von grünen Briefcouverten sind von Vogel (Buchn. N. Repert. XXII, 166) chemisch untersucht worden, und hat er darin einen erheblichen Gehalt an *Arsenik* gefunden, so dass sie offenbar mit Schweinfurter Grün gefärbt waren. Vogel warnt daher nicht allein vor deren Gebrauch, sondern er ist auch der Ansicht, dass sie verboten werden müssten, gleichwie solches bei Tapeten, Vorhängen etc. bereits geschehen sey.

Bernhart (am angef. O. S. 389) hat dann auch den Gehalt an Arsenik in den Briefcouverten quantitativ bestimmt und gefunden, dass ein Couvert 0,077 und 12 Couverte 0,924 Grammen arseniger Säure enthalten.

14. *Haar-Zerstörungsmittel.* Ein weit besseres und wirksameres Mittel zur Erweichung und leichten Entfernung der Haare von Häuten (besonders der Barthaare) etc., wie das vor etwa 34 Jahren angegebene übelriechende Calciumsulfhydrat, hat Böttger (Polyt. Notizblatt XXVIII, 16) in einer Mischung von Natriumsulfhydrat mit Kreide gefunden. Man verreibt nämlich 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumsulfhydrat mit 3 Theilen feiner Schlämmkreide zu einem feinen Pulvergemisch und verwahrt in einem verschlossenen Glase, worin es sich unbegrenzt lange unverändert erhält. Dasselbe ist geruchlos und wird es mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und dieser etwa messerrückendick auf die mit Haaren bewachsene Haut aufgetragen, so sind nach 2 bis 3 Minuten selbst die dicksten Haare so erweicht, dass sie mit Wasser als eine weiche Masse von der Haut leicht entfernt werden können. Bei längerer Einwirkung wird selbst die Haut davon angegriffen.

15. *Schminken.* Cronquist (Aus den „Svenska Läkaresällskapets Förhandl. 1873 p. 53 im „N. Jahrbuche der Pharmacie XL, 181") hat 48 verschiedene in Stockholm gebräuchliche Schminken untersucht, deren Resultate allgemeines Interesse um so mehr haben müssen, als durch den Gebrauch der bleihaltigen Sorten nachtheilige Folgen beobachtet worden sind.

Von 17 *weissen und trocknen Schminken* enthielten 3 *Bleiweiss* als Hauptbestandtheil, 1 Bleiweiss als untergeordneten Bestandtheil, 1 *salpetersaures Wismuthoxyd,* und die übrigen *Zinkweiss, Talk* und *Reissmehl.*

Von 14 *rothen trocknen Schminken* enthielten 7 *Carmin* und *Zinnober,* 3 bloss *Carmin* und die übrigen *Carthaminsäure* als Färbendes.

Von 17 *fetten Schminken* enthielten 4 kleine Mengen von *Mennige.* Die meisten werden dort aus Deutschland und Frankreich eingeführt und sind weniger schädlich.

Jene trocknen weissen und rothen Schminken sind dagegen meist der Gesundheit nachtheilig, werden aber doch vorzugsweise von den am Königl. Theater in Stockholm beschäftigten und weniger gut situirten Schauspielern gebraucht, in Folge dessen nach Paulsen in Kopenhagen und Stockholm schon mehrere entschiedene Bleivergiftungen vorgekommen sind.

Für Apotheken empfiehlt daher Cronquist, als *weisse* Schminke nur Reissmehl oder die am Theater in Kopenhagen gebräuchliche Mischung von 30 Theilen Zinkweiss, 250 Theilen Waizenstärke und 3 Tropfen Rosenöl, und als *rothe* Schminke nur entweder reinen Carmin oder ein Gemisch von 1 Theil Carmin und 4 Theilen Magnesia alba zu verkaufen.

16. *Antimonblau.* Auf Veranlassung von Vogel hat Kraus (Buchn. N. Repert. XXII, 548) über die sogenannte neue und im vorigen Jahresbericht S. 523 aufgeführte Farbewaare genauere

Versuche angestellt und ist er dadurch zu sehr aufklärenden Resultaten gekommen. Er zeigt nämlich, dass diese Farbewaare nur eine Eisencyan-Verbindung ist, welche kein Antimon enthält, dass das dabei bisher angewandte Antimonchlorid nur ein die Bildung beförderndes Mittel ist, und dass man durch Kochen von Blutlaugensalz mit Salzsäure weit einfacher und billiger dieselbe schöne Cyaneisen-Verbindung hervorbringen kann, welche also den Namen Antimonblau nicht verdient. Welche von den vielen Verbindungen zwischen Eisen und Cyan dieselbe ist, hat Kraus nicht weiter ermittelt, nach unserem jetzigen Wissen könnte sie aber vielleicht die seyn, welche nach Mitscherlich & Aschoff (Jahresb. für 1861 S. 101) bei der Bereitung der Blausäure aus Blutlaugensalz durch Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali gemengt zurückbleibt, nämlich = $KCy + 2FeCy$, vorausgesetzt dass Salzsäure analog wirkt, wie Schwefelsäure. Jedenfalls wird bei der Bereitung sich viele Blausäure entwickeln und deren giftigen Wirkungen sorgfältig zu vermeiden seyn.

17. *Desinfectionsmittel und deren Wirkung.* Eckstein (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins XI, 84) hat 2 Jahre lang verschiedene Mittel zur Desinficirung der Aborte in seiner Wohnung in Wien, welche täglich von mindestens 100 Personen benutzt werden, angewandt und dabei folgende Resultate erhalten:

Eine *Lösung von 2 Pfund Eisenvitriol* in Wasser erzeugte einige Stunden lang den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, nach 2 bis 3 Stunden war jeder üble Geruch verschwunden, aber nach 12 Stunden war keine desinficirende mehr zu verspüren. *2 Pfund Eisenvitriol in Krystallen* wirkten dagegen 2 volle Tage desinficirend.

Kupfervitriol sowohl in Wasser gelöst als auch in Krystallen wirkte eben so wie Eisenvitriol.

Ein trocknes pulverförmiges *Gemisch* von *Eisenvitriol* und *Kupfervitriol* mit *carbolsaurem Kalk* zu 2 Pfund in den Abort geschüttet, wirkte nur 2 Tage lang desinficirend.

Schweflige Säure von Wasser absorbirt wirkte rasch, aber nur 1 Tag lang desinficirend, belästigte dabei aber 1 Stunde lang sehr das Athmen.

Zwei Loth rohe Carbolsäure verbreiteten 2 Tage lang im ganzen Hause einen so starken und unangenehmen Theergeruch, dass man die Wirkung derselben nicht bestimmen konnte.

Eisenvitriol zu 2 Pfund in einem Pergamentsack eingebunden und in den Abort gebracht zeigte erst nach 2 Stunden eine desinficirende Wirkung ohne auffallende Entwickelung von Schwefelwasserstoff; die Wirkung dauerte dann 3 volle Tage und dann enthielt der Pergamentsack nur trübes und fast geruchloses Wasser.

Rohes übermangansaures Natron zu 4 Loth in Wasser gelöst, desinficirte fast augenblicklich, aber nur 1 Tag lang, während es in einem Pergamentsacke 2 Tage lang wirkte.

Chlorkalk bester käuflicher, zu 2 Pfund in einem Pergamentsacke in den Abort gebracht, begann allerdings seine desinficirende Wirkung erst nach 2 Stunden, setzte dieselbe dann aber, ohne die Respirations- und Geruchs-Organe im Mindesten zu belästigen, 9 volle Tage lang fort.

Hiernach leidet es keinen Zweifel, dass der in dieser Art angewandte Chlorkalk unter den genannten Substanzen sich als bestes Desinfectionsmittel der Aborte bekundet.

Die Beseitigung und das Unschädlichmachen der Auswurfsstoffe ist besonders in jüngster Zeit zu einer Tagesfrage geworden, welche die ganze Menschheit in steter banger Aufregung und Sorge erhält. weil alle bisherigen Versuche und Bestrebungen noch nicht vermocht haben, ein in allen Beziehungen genügendes Resultat zu erzielen, und da mithin jeder auf Erfahrung beruhende Beitrag erwünscht seyn dürfte, so erlaubt sich Ref., das in seiner Wohnung schon seit Jahren angewandte und völlig befriedigend gefundene Verfahren so vorzustellen und zu motiviren, dass es Jeder danach einzuführen und jeder Sachverständige die Bedeutung und Tragweite desselben zu beurtheilen vermag.

Eine nur mit enormen Kosten herstellbare Canalisirung der Städte und Abführung der Auswurfsstoffe durch dieselbe in benachbarte Flüsse hat man wohl und nicht ohne Grund für eine radicale Abhülfe erklärt; nun, man wird dieselben dadurch aus den Städten selbst allerdings einfach los, aber dafür verliert man ihre so wichtige und nützliche Verwendung bei Culturgewächsen, man verpestet damit die Flüsse und führt sie durch diese, allerdings verdünnt, nicht allein sich selbst von weiter an den Flüssen hinauf vorkommenden Städten her, sondern auch den weiter unten daran belegenen Orten in einer Art zu, dass die Bewohner derselben wohl ein begründetes Recht haben dürften, dagegen zu protestiren, wie solches auch bereits schon geschehen ist, und über die gefährlichen Folgen, welche eine Berieselung der Wiesen und Aecker mit dem durch die Cloakenstoffe verunreinigten Flusswasser haben kann, möge man z. B. die Abhandlung von Dr. Sp. Cobbold in „Dr. Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie 1872 Heft 4" nachlesen.

Die vielfach eingeführten Kübel erleichtern zwar die Abfuhr der Auswurfsstoffe aus den Wohnungen, aber Ref. betrachtet sie doch gleichsam nur als Präsentirteller, mit denen man die aus den verwesenden Massen fortwährend Tag und Nacht sich erhebenden übelriechenden und nachtheiligen Gase und Dämpfe den Hausbewohnern zweckwidrig näher bringt.

Bei den menschlichen Auswurfsstoffen sind nun theils die flüssigen Antheile derselben und theils die bei der Verwesung ununterbrochen sich erzeugenden und aufsteigenden übelriechenden und, wie man annimmt, inficirend wirkenden, gas- und dampfförmigen Producte gründlich dahin zu berücksichtigen, dass die ersteren gegen Eindringen aus den Lagerstätten in die benachbarten Erdschichten zu Brunnen etc. möglichst geschützt

und die letzteren möglichst zerstört werden, so dass sie sich nicht in der Luft verbreiten können.

In ersterer Beziehung errichte und erhalte man daher eine gut gemauerte, aussen mit feuchtem Thon umstampfte und innen so auscementirte Senkgrube, dass sie wasserdicht ist und Flüssigkeiten weder ein- noch ausdringen können. Brunnen geben ein um so besseres Trinkwasser, je tiefer dieselben, und man sorge bei denselben ebenfalls für ein gutes Mauerwerk im Innern und aussen um eine gute Umstampfung mit feuchtem Thon. Wesentlich ist es bei denselben noch, dass sie oben so bedeckt sind und gehalten worden, dass kein Regenwasser eindringen kann, weil dasselbe in der Luft umherschwärmende Sporen und Keime von Pilzen etc. dem Brunnenwasser zuführt.

Was dann die erwähnten gas- und dampfförmigen Verwesungsprodukte anbetrifft, so müssen sie in ihrer chemischen Zusammensetzung so gründlich verändert oder zerstört werden, dass sie ihre schädlichen Wirkungen beim Athmen völlig verlieren. Zunächst sorge man dafür, ihre Erzeugung möglichst zu beschränken, und dies wird erreicht, wenn man den Auswurfsstoffen in den Senkgruben stets so viel zerhacktes Stroh, Heu, Sägespäne, Torfmull, Fegeschmutz etc. zufügt, dass sie weder flüssig noch breiförmig werden können, sondern stets steiff und halbtrocken bleiben, und daher auch Regenwasser durch eine Ueberdachung genügend davon ausschliesst. Wegen ihres Aggregatzustandes bleiben natürlich die gas- und dampfförmigen Producte nur zum kleinsten Theile in den steif erhaltenen Auswurfsstoffen zurück, während der grössere Theil davon sich in dem Masse ihrer unaufhörlich fortschreitenden Bildung daraus entsprechend auch continuirlich entwickelt, um sich der darüber befindlichen Luft mizutheilen und um sich in und mit dieser weiter zu verbreiten. Will man sie daher völlig unschädlich machen, so muss ihre Zerstörung (Desinficirung) nicht bloss, wie gewöhnlich geschieht, in den fest erhaltenen Massen selbst vorgenommen werden, denn welche zerstörende Kraft die dazu empfohlenen Substanzen auch haben mögen, und in welcher Quantität man sie auch hineinbringen würde, so kann ihre Wirkung, wie die Versuche von Eckstein auch entschieden ausweisen, deswegen nur von kurzer Dauer seyn, weil sie sich nicht allein bei ihrer Wirkung selbst verändern und dabei ihren Einfluss völlig verlieren, sondern auch weil, nachdem nur ein kleiner Theil davon zur Zerstörung der geringen Menge von absorbirt gebliebenen gas- und dampfförmigen Verwesungsproducten verbraucht worden ist (wodurch die Fäcalmassen geruchlos werden und desinficirt erscheinen), der grössere Theil seine Zerstörung auch auf die festen organischen Massen sogleich weiter rasch fortsetzt und dabei also ungenützt vergeudet wird, und hierauf die Fäcalmassen ihre Verwesung mit Exhalirung schädlicher Gase und Dämpfe in gleicher Art, wie zuvor, sofort wieder beginnen. Daher konnten auch die von Eckstein in Pergamentsäcke eingeschlossenen Desinfectionsmittel ihre Wirkung

etwas länger fortsetzen, weil sie sich daraus nicht auf einmal den Fäcalmassen mitzutheilen vermochten. Eine immerwährende Erneuerung dieser Säcke würde aber ohne Widerrede eben so kostbar wie lästig werden, und fragt es sich daher, ob man nicht die aus den Fäcalmassen unaufhörlich gas- und dampfförmig sich entwickelnden Verwesungsproducte sogleich beim Austreten oberhalb jener eben so andauernd wie vollständig zu zerstören im Stande seyn könne? Feste und bei gewöhnlichen Temperaturen nicht flüchtige Körper können selbstvertändlich dazu keine Anwendung finden; flüssige und mehr oder weniger flüchtige Substanzen wirken zu unvollkommen, weil sie ohne Erhitzung zu langsam Gasform annehmen, was auch von der Carbolsäure gilt, welche ausserdem die von Eckstein hervorgehobenen Uebelstände in Gefolge hat, und welche Ref. auch jede nützliche Verwendung hierbei absprechen zu können glaubt, weil sie selbst giftig ist und weil sie anscheinend gar nicht bewirken kann (Jahresb. für 1871 S. 377), was sie hier soll. Eine wirklich vollständige Zerstörung (Desinficirung) würde also nur durch einen kräftig zerstörend wirkenden *gasförmigen* Körper zu erreichen seyn, weil nur ein solcher die gas- und dampfförmigen Exhalationen bis in die kleinsten Partikelchen zerstörend zu verfolgen vermag, wenn es nur möglich gemacht werden könnte, ihn nahe über den Fäcalmassen unaufhörlich in kleinen, eben nöthigen Mengen zu entwickeln, um jene Exhalationen sogleich beim Austritt zu bekämpfen. Einen mit diesen Attributen vor allen anderen ausgestatteten Körper besitzen wir nun aber in dem *Chlorgase*, dessen Anwendung zu Desinfectionen allerdings schon lange nicht mehr neu ist, dessen einfache, bequeme und öconomische Entwickelungs- und Anwendungsweise aber so, wie sie hier gegeben werden soll, bisher noch nicht bekannt gewesen zu seyn scheint.

Kann und muss man nun nach unseren Erfahrungen annehmen, einerseits, dass Chlor unter allen Grundstoffen nächst dem nicht isolirbaren Fluor die stärkste Verwandschaft zum Wasserstoff besitzt und daher diesen allen wenigstens hier in Betracht kommenden Wasserstoffverbindungen zu entziehen vermag, und anderseits dass die aus den Fäcalmassen bei der Verwesung gas- und dampfförmig hervorkommenden übelriechenden, schädlichen und contagiösen Producten (namentlich kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Contagien etc.) sämmtlich Wasserstoff als den ihr eigentliches Wesen begründenden elementaren Bestandtheil enthalten, so muss auch allen diesen Effluvien der Wasserstoff durch Chlor entzogen und damit zugleich jede schädliche Wirkung derselben gründlich vernichtet werden, selbst den bisher so wenig dabei berücksichtigten, aber doch so schädlichen Kohlenwasserstoffen.

Die Entwickelung dieses Chlorgases geschieht hierzu allein nur zweckmässig aus chlorsaurem Kali mit künstlicher roher Salzsäure, indem man 1 Theil von dem ersteren mit 8 Theilen der letzteren in längeren und nachher specieller bezeichneten

Zwischenräumen übergiesst und durchschüttelt; die Entwickelung erfolgt dann nach jedem Zusatz von selbst und langsam mehrere Tage lang fortdauernd. Dem Gase sind allerdings die niederen Säurestufen von Chlor = ClO und ClO^3 beigemengt, aber diese wirken noch kräftiger desinficirend, wie Chlor selbst. Die Operation wird in einem weitmündigen und offen zu lassenden Glase vorgenommen, befestigt an einem Bindfaden, mittelst dem man dasselbe in der Senkgrube bis dicht über die Fäcalmassen hinablassen und in dem Maasse höher ziehen kann, als sich dieselben darin ansammeln. Die Senkgruben müssen dazu tiefer als breit seyn, ob rund oder quadratisch ist gleichgültig. Die Grösse richtet sich nach der Anzahl der sie benutzenden Personen und nach ihr wiederum die Menge von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Die gewöhnlich von 4 Personen benutzte Senkgrube des Ref. ist etwa 7 Fuss tief, quadratisch und jede Seite etwa 5 Fuss breit, und es genügt völlig, wenn in ihr allemal $1/2$ Unze chlorsaures Kali angewandt wird; zunächst wird 1 Unze Salzsäure darauf gegossen, das Glas alle 1 oder 2 Tage einmal etwas bewegt, nach 8 Tagen eine zweite, nach 14 Tagen eine dritte und nach 3 Wochen die vierte Unze Salzsäure, so dass man mit dieser Beschickung einen ganzen Monat reicht, worauf man den Inhalt des Glases zu den Fäcalmassen ausgiesst und das Glas wie von Vorn herein neu beschickt. Durch das öftere Hineinwerfen von Stroh etc. haben sich dann die Fäcalmassen nach etwa $1/2$ Jahr so angesammelt und in einen vortrefflichen Dünger verwandelt, dass die Senkgrube etwa zu $2/3$ ihrer Höhe damit erfüllt ist, und dieselbe nun ausgeleert und auf Ackerland gefahren werden muss. Unmittelbar vor der Ausleerung übergiesst man die Masse zur Bindung des kohlensauren Ammoniaks und Schwefelammoniums mit der Lösung von 3 Pfund Eisenvitriol, nachdem sie mit $1/2$ Pfund englischer Schwefelsäure versetzt worden ist, und verbreitet man zugleich auch noch etwas Chlorgas in dem überdachten Raum, worin sich die Senkgrube befindet, aus chlorsaurem Kali und Salzsäure in einem anderen Glase entwickelt, so werden sowohl die Ausbringer als auch die Bewohner des Hauses und Nachbaren in keiner Weise unangenehm davon berührt, ja erstere begreifen nicht, dass die Massen gar nicht so röchen, wie die aus anderen Senkgruben. Wer nur einmal in dieser Art verfahren will, wird sicher sehr erfreut werden, auf diese so einfache und billige Weise eine sonst so grosse Unannehmlichkeit beseitigt zu sehen.

Für grössere oder kleinere Senkgruben wird Jeder das Verfahren hiernach zu ermässigen verstehen. — Dass der auf diese Weise erzeugte Dünger, wenn er auf dem Ackerlande ausgebreitet und dadurch nicht allein der oxydirenden Wirkung der Luft, sondern auch seiner Verzehrung von Gewächsen ausgesetzt wird, noch irgend wie zu fürchten sey, kann Ref. nicht glauben.

f. Geheimmittel.

A. Wittstein (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIX, 233) hat im Auftrage des oberfränkischen Apothekergremiums die folgenden 6 Geheimmittel untersucht:

1. *Siegestropfen* deutsche von Schmidt betreffen 480 Grammen einer braunen, angenehm süss, spirituös und aromatisch schmeckenden Flüssigkeit, welche nach Procenten besteht aus 29 Zucker, 36 Alkohol, 30 Wasser und 5 von Orangeschalen und Nelken in verdünntem Weingeist löslichen Bestandtheilen.

2. *Alpenkräuter-Magenbitter* von Hauber, ein 157 Grammen betragendes, braunes, bitter, geistig und etwas aromatisch schmeckendes Liquidum, welches in 100 Theilen 0,5 Th. Anisöl und Nelkenöl, 1,5 Th. Aloe, 40 Th. Alkohol und 58 Th. Wasser enthält.

3. *Kräuter-Magenbitter-Elixir* von Knauer ist ein 135 Grammen umfassendes, braunes, bitter, geistig und aromatisch schmeckendes Liquidum, welches nach Procenten 0,2 Anisöl, 3 Aloe, 41 Alkohol, 54 Wasser und 1,8 der aus Rhabarber in verdünntem Weingeist löslichen Bestandtheile enthält.

4. *Gicht- und krampfstillender Balsam* von Lampert umfasst 45 Grammen eines rosenrothen, schwach seifig, geistig und aromatisch schmeckenden Liquidums, welches nach Procenten 1 Thymianöl, Bergamottöl, Nelkenöl und Zimmetöl, 6 Natronelainseife, 70 Alkohol, 23 Wasser und eine Spur Anilinroth enthält.

5. *Benedictiner-Heilpflaster* von Hauber ist eine 35 Grammen umfassende und dunkelbraune Pflastermasse, dargestellt durch Kochen von 1 Theil Bleioxyd mit 2 Theilen Olivenöl bis zum Schwarzbraunwerden, Versetzen des Products mit 4 Th. gelben Wachs, weiteres Erhitzen und Ausgiessen.

6. *Heil- und Zugpflaster* von Lampert umfasst 38 Grammen einer hellbraunen Pflastermasse, bereitet durch Erhitzen von 5 Th. Bleiglättpflaster mit 3 Th. gelben Wachs und 1 Th. Talg bis zum Braunwerden, Versetzen mit 1 Th. Therpenthin und Ausgiessen.

B. Die folgenden 20 Geheimmittel sind von Hager (Industrieblätter X und Pharmac. Centralhalle XIV) chemisch untersucht worden:

7. *Keuchhustenmittel* vom Apotheker Fraas in Hannover betrifft 160 Grammen eines gelblichen gröblichen Pulvers von Burgundischen Pech oder Resina flava mit allen darin gewöhnlichen Unreinigkeiten, wovon 3 Mal am Tage 2 Theelöffel voll in dem

von den Kindern bewohnten Raume auf einer heissen Schaufel verqualmt werden sollen. Preis 1 Rthlr.!!

8. *Favorite Prescription* von Dr. Pierce for the Cure of those chronic Weaknesses and Complaints, peculiar to females. Betrifft 280 Grammen einer trüben grünbraunen Flüssigkeit mit einem ähnlich gefärbten dicht und dick abgesetzten Bodensatz in einer breiten 4eckigen Flasche für 2 Rthlr. 3 Gr.!, welche erhalten wird, wenn man 10 Grammen Summitates Sabinae, 5 Grammen Lärchenschwamm, 5 Grammen Zimmet und 10 Grammen Jaen-China mit Wasser abkocht, so dass die Colatur 220 Grammen beträgt, dieser dann 10 Grammen Gummi arabicum, 5 Grammen Zucker, 2 Grammen Digitalistinctur, 2 Grammen Opiumtinctur und 8 Tropfen Sternanisöl mit 45 Grammen Spiritus incorporirt.

9. *Alternative Extract* or *Golden Medical Discovery* von Dr. Pierce zu Buffalo in Nordamerika ist eine etwas bräunliche, klare, weder angenehm riechende noch angenehm schmeckende Flüssigkeit, von der sich 220 Grammen in einer breiten 4eckigen Flasche, bestehend aus 15 Grammen gereinigtem Honig, 1 Gramm Giftlattichextract, 2 Grammen Opiumtinctur, 100 Grammen eines Fusel und Holzgeist enthaltenden 64procentigen Spiritus und 105 Grammen Wasser, befinden. Preis 1 Dollar!

10. *Sommersprossensalbe* von Riedl in Wien wird erhalten, wenn man 18 Grammen Paraffin mit 5 Grammen Mandelöl zusammenschmiltzt und der Mischung 1,8 Grammen Schwefelmilch, 4 Grammen Glycerin, 1 Gramm Tannin, 2 Grammen Coloquintentinctur, 10 Tropfen Rosmarinöl und 5 Tropfen Thymianöl incorporirt. Preis 20 Gr.!

11. *Five Minute Fragante Pain Curer* von Dr. W. Scott Prof. by the New-York medical University. Eine breite 4eckige Flasche mit 200 Grammen einer farblosen klaren und nach Aether riechenden Flüssigkeit, eine Lösung von 6 Grammen Aether, 21 Grammen Glycerin und 3,4 Grammen Kochsalz in 170 Grammen Wasser. Preis 1 Dollar!

12. *Heil- und Zugpflaster* von Glöckner ist eine Mischung von 65 Theilen Emplastrum fuscum und 35 Theilen Baumöl.

13. *Stuhlgang befördernde Kugeln* von Koepplinger in Würzburg. Umfasst 8 gelblich weisse, flintenkugelgrosse, 2,5 Grammen schwere Kugeln in einer 4eckigen Schachtel, welche aus $1^3/_4$ Theilen Kochsalz und 1 Theil Waizenmehl mit Wasser verfertigt worden sind, aber doch 15 Gr. (!) kosten.

14. *Wundersalz* von Hermann & Quarizius. Ist weiter nichts als gewöhnlicher Salpeter, die Krone alles Geheimmittelschwindels, indem 0,7 Grammen davon für 15 Gr. (!) offerirt werden.

15. *Nähr- und Heilpulver* von Dr. Koeben ist ein mittelfeines, blass chocoladenfarben graues Pulver, welches entweder aus 65 Th. Farinzucker, 30 Th. präparirter Cacao, 25 Th. Griesmehl und 10 Th. Eichelcaffee, oder aus 60 Th. zuckerhaltiger Chocolade, 35 Th. Zucker, 25 Th. Griesmehl und 10 Th. Eichelcaffee besteht, und wovon 1 Schachtel mit etwa 1/4 Pfund 20 Gr. kostet.

16. *Parai'sches Klostermittel* von Dr. Kietz in Duisburg umfasst 4 verschiedene Substanzen, nämlich ein *Decoct*, ein *Liniment*, *Pillen* und *Pulver*. Von den Pulvern enthält eine Schachtel 30 Stück à 0,4 Grammen, bestehend zu 2/3 aus Schwefelblumen und zu 1/3 Magnesia und den Pulvern von Radix Asari und Radix Vincetoxici; und das Liniment ist ein mit altem Terpenthinöl verfälschtes Oleum cadinum.

17. *Compensations-Extract* von Thierarzt C. Simon, wofür in Wien G. Ulrich ein Agent ist. Es ist eine trübe grünbraune Flüssigkeit, von der eine cylindrische Flasche etwa 1/3 Pfund einschliesst, die stark nach Ammoniak riecht, oben auf und am Boden schwarzbraune Flocken absetzt, und welche eine Lösung von 40 Grammen Kochsalz und 10 Grammen Hofmann's Lebensbalsam in 40 Grammen Brunnenwasser und 4 Grammen Ammoniakliquor ist.

18. *Poröses stärkendes Pflaster* von Allcock ist ein in dünner Lage nach Art der Heftpflaster auf dünnem Shirting gestrichenes chocoladebraunes Caoutchoucpflaster und wie ein Sieb durchlöchert; die Löcher sind rund, 2,2 M. M. weit und erst nach Streichung des Pflasters mit einem scharfen Instrument so ausgeschlagen, dass sie sich in rechtwinklig durchkreuzende und 6 M. M. von einander entfernte Linien ordnen. Die Pflastermasse scheint durch Erhitzen und Schmelzen von Caoutchouc, von Burgundischem Pech, Weihrauch und Myrrhe unter Beihülfe von Terpenthinöl bereitet zu seyn. Ein 12 Centm. breites und 18,5 Centim. langes Stück dieses Pflasters soll 15 Gr. (!) kosten.

19. *Purgirpillen* vom Apotheker Dehaut in Paris. (Pilules purgatives de Dehaut). Sind in einer etiquettirten Schachtel mit Abbildungen von Wollkraut, Wegerich und Löwenzahn enthalten, je eine 0,2 Grammen schwer, mit einem gelben Ueberzuge von Zucker, Stärke und Süssholzpulver bedeckt, und bestehen aus Scammonium, Koloquinten, Rharbarber und Löwenzahnextract.

20. *Ervalenta* von Barton ist nach Winkler das Pulver der Saubohne, nach Schnitzlein das Mehl von der Futterwicke, nach Reveil ein Gemisch von 10 Theilen Mehl rother Linsen, 5 Th. Gerstenmehl und 1 Theil Kochsalz, nach Hager Bohnenmehl mit dem Mehl junger Erbsen vermischt, dann durch gelindes Rösten schwach chamoifarben gemacht und mit 3 Proc. Kochsalz versetzt, nach der neuesten Untersuchung von Hager aber ein Gemisch von Erbsen-, Linsen-, Bohnen- und Reissmehl mit 5 Proc. Kochsalz, 1 Proc. Natronbicarbonat und 2 Proc. Zucker. 1 Pfund davon kostet 3,75 Mark (!)

21. *Rheumatismus-Extract* von J. Böhlen in Bayreuth betrifft 48 Grammen einer braunrothen, ziemlich klaren Flüssigkeit in einer Formflasche für 1$^3/_4$ Mark (!), bestehend aus 22 Grammen Chloroform, 16 Grammen Spiritus, 8 Grammen Terpenthinöl, 1 Gramm verharztem Lavendelöl und 1 Gramm Rosmarinöl, gefärbt durch Alcanna.

22. *Dr. Airy's Naturheilkunde* von F. A. Richter in Duisburg betrifft eine Broschüre, worin 4 Fabrikate zur Heilung von 166 (!) Krankheiten angepriesen und die Gebrauchsweisen derselben angegeben werden. Die 4 Fabrikate sind:

a. *Pain-Expeller*, etwa 80 Grammen einer klaren rothbraunen und nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit in einer plattdeckigen Flasche für 1$^3/_4$ Mark (!), welche aus 35 Theilen Tinctura Piperis hispanici, 20 Th. verdünntem Spiritus und 20 Th. Ammoniakliquor besteht.

b. *Sarsaparillian*, eine klare braune Flüssigkeit, welche süsslich schmeckt und ein Auszug von der Sarsaparill- und Chinawurzel ist, worin 1 Proc. Jodkalium aufgelöst worden, und den man noch mit etwas Honig und Spiritus versetzt hat.

c. *Pillen* sind 0,1 Gramm schwere, eingeschrumpfte und unansehnliche Kugeln, welche aus Eisenpulver, Jalapenharz, Jalapenpulver, Althäpulver und etwas von einem bitteren Extract bestehen. 60 Pillen in einer Schachtel kosten 1 Mark.

d. *Calming-Pastills* sind dicke harte, eirunde Tabletten, bereitet aus Zucker mit Lakriz und Anisöl. Werden 4 Mal so theuer verkauft, als sie Werth haben.

23. *Tropfen* und *Pulver* des Magenarztes Dr. Auerbach in Berlin, welche von demselben selbst abgegeben werden. Die Tropfen sind 30 Grammen einer verdünnten Salpetersäure, und die Pulver betreffen 8 Stück à 3 Grammen und sind zerriebener Natronsalpeter. Ein Patient, der sich ohne Erfolge der Kur hingegeben hatte, musste für diese beiden Arzneien 16 Gr. bezahlen und nachher eine *abschlägliche* Honorarzahlung von 25 Thalern (!!) leisten, wie viel wohl noch nachträglich?

24. *Naturheilmittel* für Nieren- und Blasenleiden von S. Fränkel in Berlin. Betrifft 200 Grammen ungleich zerschnittener Blätter von Arbutus Uva Ursi in einer Pappschachtel. Zwar kein unzweckmässiges Mittel in manchen Fällen, aber jene 200 Grammen davon sollen 3 Rthlr. (!) kosten. Zugleich wird ein Recept beigegeben, welches man in den hartnäckigen Fällen, wo im Verlauf von 8 Tagen nach dem Gebrauch des Thees noch keine erhebliche Besserung eintritt, in einer Apotheke machen lassen soll, und nach welchem 8 Grammen Salmiak in 200 Grammen Wasser gelöst und mit 30 Grammen Syr. simplex versetzt werden sollen, um davon 2stündlich 1 Esslöffel voll zu nehmen.

25. *Poserscher Balsam* von E. Gross in Breslau gegen chronische Rheumatismen ist eine Lösung von 4 Grammen Rosmarinöl und 10 Grammen Campher in 15 Grammen Tinctura Formicarum, 5 Grammen Tinct. Cantharidum und 90 Grammen Spiritus, gefärbt durch 10 Tropfen Tinctura Croci.

26. *Bandwurmmittel* von Jacoby in Berlin. Besteht aus 20 Grammen Koussopulver für 2 Thaler (!).

C. Die folgenden 19 Geheimmittel sind von Schädler (Industrieblätter X und Pharmac. Centralhalle XIV pro 1873) untersucht worden:

27. *Dr. Sage's Katarrh-Remedy* ist ein angeblich von R. V. Pierce zu Buffalo (Amerika) importirtes pulverförmiges Gemisch von 10 Grammen Kochsalz, 0,5 Grammen Campher und 0,5 Grammen Carbolsäure, mit etwas Berlinerblau gefärbt und in ein breites viereckiges Glas eingeschlossen. Preis 1/2 Dollar!

28. *Schönheits-Wasser* vom Apotheker Rottmann. Besteht aus 5 Grammen Schwefelmilch, 1 Gramm Campher und 50 Grammen Rosenwasser für 15 Gr.!

29. Harnley's *Salbe zum Einfetten der Pferdehufe*, zu haben bei E. Karig in Berlin, ist eine aus 2 Theilen Elemi, 1 Theil Talg und 1 Theil Rüböl gemischte Salbe, wovon 110 Grammen 15 Gr. kosten.

30. *Venetianisches Liniment* von Dr. Tobias gegen alle möglichen Uebel. Ein klares gelbliches Gemisch von 5 Grammen Ammoniakliquor, 2 Grammen Campher, 5 Grammen einer Tinctur von spanischem Pfeffer, 30 Grammen Spiritus und 10 Grammen Wasser. Preis 21 Gr.

31. *Wundersaft* von Jacoby. Eine 300 Grammen betragende braune und etwas trübe Mischung aus gutem Apfelwein, Spiritus, Zucker und kleinen Mengen aromatischer und bitterer Tinctur (Tinctura aromatica, Tinctura amara), Spuren von Bittermandelwasser und gefärbt mit indischem Syrup. Preis 17 Gr.!

32. *Acetine* von Hochstetter ist verdünnte Essigsäure durch etwas blauem Carmin gefärbt, wovon 16 Grammen 1 Mark (!) kosten.

33. *Derbi Condition Powders* von Tobias in New-York: Betrifft circa 100 Grammen eines groben braunschwarzen Viehpulvers, bestehend aus 2 Grammen Brechweinstein, 20 Grammen Antimonium crudum, 10 Grammen Schwefel, 10 Grammen Salpeter, 40 Grammen Pulv. Foenu graeci und 20 Grammen Wachholderbeeren. Preis 10½ Gr. (!)

34. *Acetidux* gegen Hühneraugen etc., zu haben bei Döllinger in Berlin. Ist eine Lösung von 5 Grammen Chromsäure in 15 Grammen Wasser. Preis 1 Thaler!

35. *Venetian Horse Liniment* von Tobias in New-York. Betrifft etwas über 300 Grammen einer bräunlich gelben klaren Flüssigkeit, welche aus 30 Grammen Ammoniakliquor, 12 Grammen Campher, 30 Grammen Tinctura Piperis hispanici, 200 Grammen Spiritus und 60 Grammen Wasser besteht und in einer viereckigen Flasche 1 Dollar (!) kostet (vergl. No. 30).

36. *Butterpulver* von Schürer zu Mutzschen in Sachsen, welches die Absonderung der Butter befördert und dieselbe zugleich gelb färbt. Ist pulverisirtes Natronbicarbonat mit etwa 1 Proc. Curcumapulver, wovon ¼ Pfund zu 5 Gr. verkauft wird.

37. *Schmerzstillendes Zahn- und Mundwasser* von Hückstädt in Berlin ist eine Lösung von 1 Gramm Campher in 2 Grammen Aether mit 10 Tropfen Nelkenöl. Preis 10 Gr. (!)

38. *Chromacome.* Bei G. Lohse in Berlin, angeblich ein französisches Fabrikat, ein Haarfärbemittel, welches aus 2 Flüssigkeiten besteht, wovon eine: Le chromacome, tincture superieuse de William W. A. T. Nr. 1 Bonn, im Gewicht von 45 Grammen, nur Galläpfeltinctur, und die andere, Nr. 2, eine Lösung von essigsaurem Eisen mit etwas Höllenstein ist. Das Hauptdepot: Terreur, Harmodist, Paris, Rue Montmartre 117 u. 119.

39. *Universalmittel gegen Epilepsie* von Dir. Besser in Berlin. Betrifft 30 Grammen rothgefärbten Campherspiritus. Preis 15 Gr. (!)

40. *Universalmittel gegen Wassersucht* von Dir. Besser in Berlin. Ein 50 Grammen betragender Thee aus den Stengeln und Blättern von Spartium Scoparium. Preis 15 Gr. (!)

41. *Universalmittel gegen Rheumatismus und Gicht* von Dir. Besser in Berlin. Ein grobes Pulvergemisch von Bernstein, Weihrauch, Lavandelblumen, Kamillen und Wachholderbeeren.

42. *Van Buskirks Sozodont* (Zahnconservirendes Mittel) von Hall & Ruckel in New-York. Das Mittel besteht 1) aus einem Pulvergemisch von kohlensaurem Kalk, Magnesia und Florentiner Veilchenwurzel (zusammen 6 Grammen in einer Schachtel) und 2) aus einer Flüssigkeit, die eine Lösung von 5 Grammen Oelseife in 5 Grammen Glycerin, 30 Grammen Spiritus und 20 Grammen Wasser ist, aromatisirt mit Pfeffermünzöl, Nelkenöl, Zimmtöl und Sternanisöl, und schwach gefärbt mit Cochenille. Beide Theile kosten 1 Thlr. (!)

43. *Camomille Pills* von Norton umfassen 30 Stück, je 0,23 Grammen schwere Laxirpillen, welche aus Rhabarber- und Jalapenpulver zu gleichen Theilen mit Kamillenextract fabricirt worden sind und für 1 Thaler (!) angeboten werden.

44. *Augenbalsam* der Sattlermeister Wittwe Müller in Berlin besteht aus 0,2 Grammen rothen Quecksilberoxyd und 10 Grammen ungesalzener, gewöhnlich ranziger Butter.

45. *Haarfärbetinctur* von A. E. Beyer in Berlin betrifft 150 Grammen einer mit etwas Soda versetzten Abkochung von Eichenrinde.

D. Die nun noch folgenden 9 Geheimmittel sind von anderen Sachverständigen untersucht und enträthselt worden.

46. *Haarfärbemittel.* Während alle bisherigen Geheimmittel der Art gewöhnlich salpetersaures Silberoxyd und Pyrogallussäure, oder dasselbe Silbersalz und Schwefelkalium, oder Bleisalz, Schwefel und Pyrogallussäure enthalten, ist Godeffroy (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apothekervereins XI, 124) ein *neues* begegnet, welches eine dunkelbraune Flüssigkeit war, die das Haar schön braun färben soll, aber nach seinen Versuchen ein *Kupfersalz*, Pyrogallussäure, Alkohol und Ammoniak enthält, so dass er vor dessen Gebrauch warnt. — Der Fabrikant desselben ist nicht erwähnt worden.

47. *Königsthee, holländischer* soll nach Innhauser (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 8) ein Gemisch von Süssholz, Althäwurzel, Bittersüssstengeln und Quassiaholz anscheinend zu gleichen Gewichtstheilen seyn.

48. *Kreuzthee, spanischer* kommt nach „Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 8" in cylindrischen Paqueten mit 450 und 90 Grammen verpackt vor, und die Vorschrift dazu ist:

R. Sem. Anisi stellat.
„ Foeniculi ana 25,0
„ Anisi vulgar. 20,0
„ Coriandri 10,0
Cassiae Cinnam. 25,0
Caric. siccat. 50,0
Flor. Rhoead. 20,0
Hbae Hederae terr. —
„ Hepaticae ana 100
„ Farfar. 80,0
Rad. Chinae
„ Galang. ana 50,0
„ Irid. flor. 75,0
„ Liquirit. 60,0
„ Calami 50,0
„ Graminis 100,0
„ Sarsaparill. 20,0
„ Caric. aren.
Ligni Sassafr.
Siliquae dulc. ana 50
Passul. min. 5,0
Cornu Cerv. rasp. 70,0
Flor. Chamomill. rom. 100,0
„ Primulae 35,0
Contusa et concisa, passulis exemtis, fiant species.

49. *Amykos* ist (Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 526) ein in Schweden patentirtes Schönheitsmittel, welches in der Weise bereitet werden soll, dass man $1/2$ bis 14 (?) Unzen Nelken in einer Galone Wasser, worin $1/2$ bis 14(?) Unzen reines Glycerin gelöst worden, kocht. Als Haut-Cosmeticum, Mundwasser werden der Abkochung noch $1/2$ bis 7 (?) Unzen Borsäure zugesetzt.

50. *Catamenienessenz* in der Mohrenapotheke zu Leipzig hat nach Fleck (Leipz. Apotheker-Zeitung VIII, 123) 0,974 specif. Gewicht, eine rothgelbe Farbe, ist trübe, und kosten davon 272 Grammen in einer Flasche 20 Gr. Sie scheint durch Ausziehen der Blätter oder jungen Zweige von Eichen dargestellt worden zu seyn, welchen Auszug man zur Verdeckung der Abstammung und Farbe mit einigen Tropfen Zimmetöl und Nelkenöl, so wie mit ein wenig Rothwein versetzt, indem eine Analyse 59,3 Procent Alkohol, 0,879 Proc. Zucker und Dextrin, 0,429 Proc. Salmiak, 0,389 Procent Gerbsäure und ausserdem etwas Chlorophyll, Pflanzenfett, Zimmetöl und Nelkenöl ergab.

51. *Lebensessenz*, weisse, von Apotheker Schrader in Munderkingen a. d. D. besteht nach Fleck aus einem spirituösen

Destillat von Melissenkraut und Gewürzen, versetzt mit 6 Proc. Zucker und nur so wenig Quassientinctur, dass die Flüssigkeit nur einen bitterlichen Nachgeschmack besitzt. Sie enthält 35 Proc. Alkohol und kosten davon etwa 30 Grammen in einer eckigen Flasche 10 Groschen (Leipz. Apothekerzeitung VIII, 123).

52. *Wunderwasser*, *neues*. Ein industrieller Bürger des Städchens Gerresheim bei Düsseldorf ist nach der „Bunzl. Pharmac. Zeitung XVIII, 163" auf den schlauen Gedanken gekommen, *sein Brunnenwasser* nach einem sehr unbekannten Heiligen *St. Gericus* zu benennen und für jeglichen Hautausschlag à 5 Sgr. pro Krug anzupreisen, und soll ein ultramontanes Blatt diesen Handel selbst unterstützen.

53. *Maikurthee*. Bei diesem Thee, für welchen im vorigen Jahresberichte S. 530 eine Vorschrift zur Bereitung referirt wurde, macht die „Zeitschrift des allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins XI, 356" auf eine gefährliche Beimischung aufmerksam. Von demselben war nämlich aus einer Salzburger Droguenhandlung ein Quantum von 50 Pfund in Paqueten zu 4 Loth verkauft und versandt, und da nach dem Genusse desselben mehrere Personen erkrankten, so wurde der Thee genau untersucht, wobei sich Theile von Atropa Belladonna darin vorfanden. Es wurde dann eine strafgerichtliche Untersuchung eingeleitet und zunächst nicht allein in der Droguenhandlung zu Salzburg noch ein Vorrath von 30 Pfund des Thees confiscirt, sondern auch alle polizeilichen Behörden in den österreichischen Kronländern aufgefordert, das Publicum vor diesen „Heilthee" zu warnen etc.

54. *Balsamische Inhalationen* des „Norddeutschen Instituts für Verbreitung naturgemässer Heilmittel; Haupt-Versandt Depot: C. Schmidt in Berlin, Nostizstrasse Nr. 14", werden von Dr. Warrior (Hager's und Jacobsen's Industrieblätter X, 255) als arger Schwindel gekennzeichnet, ohne die Materialien dazu nachzuweisen.

Berichtigungen:

S. 5 Z. 9 von unten lies Fischer statt Ficher.
„ 15 „ 1 „ „ „ Hartsen „ Harten (wiederholt auch auf S. 16, 17 und 18).
„ 52 „ 10 „ „ „ Höhn statt Köhn.
„ 157 „ 2 „ „ „ Duclaux statt Dulaux.
„ 374 „ 16 von oben lies Käsefabrikanten statt Käsefabrikanren.

III. Toxicologie.

Die Bearbeitung des *diesjährigen* Berichts der Toxicologie hat in Behinderung des Herrn Prof. A. Husemann in Chur durch andere dringende Arbeiten Herr Prof. *Th. Husemann* in Göttingen übernommen. Die Principien, welche bei Abfassung des Referates in den letzten Jahrgängen massgebend waren, sind unverändert dieselben geblieben.

A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Bandlin, O., Die Gifte und ihre Gegengifte. 3. Band. Basel, Pichler. 8. 184 pp.
2. Dragendorff, Manuel de Toxicologie. Traduit avec de nombreuses additions et augmenté d'un précis des autres questions de chimie légale, par E Ritter. Avec gravures dans le texte et une planche chromo-lithographié representant l'analyse spectrale du sang. Paris, Savy 8. VII—712 pp.
3. Duflos, Adolf, Handbuch der angewandten gerichtlich-chemischen Analyse der chemischen Gifte, ihre Erkennung im reinen Zustande und in Gemengen betreffend. Als Anleitung bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen für Aerzte, Apotheker, gerichtliche Chemiker und Criminalrichter. Mit erläuternden Abbildungen. Zweiter Ergänzungsband zum chemischen Apothekerbuch. Breslau und Leipzig, Ferdinand Hirt & Sohn. gr. 8. VIII u. 292 pp.
4. Husemann, Theodor, Handbuch der gesammten Arzneimittellehre. Mit besonderer Rücksichtnahme auf die Pharmacopoe des Deutschen Reichs für Aerzte und Studirende bearbeitet. Erster Band. Berlin, J. Springer [1874]. gr. 8. 432 pp.
5. von Schroff, Carl D. und Carl von Schroff, Lehrbuch der Pharmacologie mit besonderer Berücksichtigung der Oesterreichischen Pharmacopoe vom Jahre 1869 und der Pharmacopoea Germanica 1872. Vierte vermehrte Auflage. Wien, Braumüller. gr. 8. XIV u. 730 pp.
6. Roth, Die Arzneimittel der heutigen Medicin, mit Formeln ihrer Anwendung und einem theoretischen Repetitorium als Anhang. Zweite, nach der Deutschen Pharmacopoe umgearbeitete, durch einen Auszug aus der k. Preussischen und Bayrischen Arzneitaxe vermehrte Aufl. Würzburg, A. Stuber 1874. 12. V u. 269 pp.
7. Rabuteau, A., Elémens de thérapeutique et de pharmacologie. Paris, librairie Lawereyns. gr. 12. 1193 pp. 1872.

8. **Gubler**, A., Études sur la matière médicale des Chinois. Rapport fait à l'académie de médecine. 8 11 pp. Paris, G. Masson.
9. **Harvey**, Alex., and **Alex. Davidson**, Syllabus of materia medica, for use of teachers and students. 12. London, Lewis.
10. **Ringer**, Sydney, A handbook of therapeutics. 3rd. ed. 8. 576 pp. London, Lewis.
11. **Coster**, D. J., Bizondere geneesmiddelleer. Naar de nieuwste bronnen bewerkt. Afl. 1. (inhoud marc). Utrecht en Amsterdam, C. van der Post Jr., C. G. van der Post. 8. 8 bl. en bl. 1—64.
12. **Dadèa**, Bernardino, Compendio di materia medica pura e di terapeutica. Materia medica pura. Torino. Vol. I. Fasc. I—IV. 8. 1—60 pp.
13. **Fristedt**, R. F., Lärobok i organisk Pharmacologic. Upsala. W. Schultz.
14. **Waldenburg**, L., und **Simon**, Carl Eduard, Handbuch der allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre. Mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Arzneimittel und Pharmacopöen auf Grundlage der Pharmacopoea germanica bearbeitet. Achte neu umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin, Hirschwald. IX u. 822 pp. in 8.
15. **Czuberka**, Karl, Wiener Recept-Taschenbuch. Eine Sammlung der in den Kliniken und Ambulatorien des Wiener k. k. allgem. Krankenhauses am meisten verordneten und anderer bei dem Unterrichte besonders angeführten Recept-Formeln der k. k. Proff. und Docenten: Arlt, Benedikt, Billroth etc. 2. verm. u. verb. Aufl. Leipzig, Reichenbach. 16. V, 392 pp. 1872.
16. Receptalmanach, kleiner, enthaltend ein Verzeichniss der neuesten Heilmittel und ihre Anwendung für practische Aerzte. Bern, Dalp-sche Buchhandlung. 16. 1872.
17. **Ziemssen**, Hugo von, Pharmacopoea clinici Erlangensis. Kurze Anleitung zur Ordination der wichtigsten Arzneimittel mit Rücksicht auf die Armenpraxis für klinische Praktikanten und angehende Armenärzte zusammengestellt. 2. Aufl. Erlangen, Ed. Bezold. 1874. 12. 44 pp.
18. **Cooley**, A. J., Cyclopaedia of practical receipts. 5th. ed. Revised and partly re-written by Richard V. Tuson. London, Churchill. 8. 1212 pp. 1872.
19. **Cooley**, Handbook of compound medicines; or the prescriber's and dispenser's vade-mecum. London, Lippincott. 12. 219 pp. 1872.
20. **Beasley**, Henry, The book of prescription. Fourth edition. London. Churchill. 18. 576 pp. 1872.
21. **Beasley**, Henry, The druggists general receipt-book. 7th. edition. London, Churchill. 18. 512 pp. 1872.
22. **Griffith**, Posological tables. 2th. edition. Dublin.
23. **Bouchardat**, A., Nouveau formulaire magistral, précéde d'une notice sur les hôpitaux de Paris, de généralités sur l'art de formules, suivi d'un mémorial thérapeutique, de notions sur l'emploi des contrepoisons et sur les secours à donner aux empoisonnés et asphyxiés. 18e édition, augmentée de quatre notices sur les usages thérapeu-peutiques du lait, du vin, sur les cures de petit-lait, de raisin, et de formules nouvelles. Paris, Germer Baillière. 18. 631 pp. 1872.
24. **Langgaard**, J. H., Novo formulario, medico e pharmaceutico ou vademecum medicum contendo a descripção dos medicamentos, sua preparação, sues effeitos etc. etc. Illustrato con figuras intercaladas no texto. 2da edição. Rio de Janeiro, 1872. 12. XV and 1222 pp.
25. Therapeutics and pharmacy. A yearbook of therapeutics, pharmacy and allied sciences. Editted by **Horatio C. Wood**. New-York. Royal 8. 360 pp. 1872.

26. Annuaire de thérapeutique, de matière médicale, de pharmacie et de toxicologie pour 1873; contenant le résumé des travaux thérapeutiques et toxicologiques publiés en 1872 et les formules des médicaments nouveaux; suivi d'un mémoire sur l'étiologie du typhus; par A. Bouchardat. 33e année. 18. 272 pp. Paris, Germer Baillière..

27. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Herausgegeben von Dr. Edwin. Klebs, Dr. B. Naunyn und Dr. O. Schmiedeberg. Erster Band. Leipzig. 8. 444 pp. (In sechs Heften.)

Zur Besprechung in diesem Berichte sind uns die unter 3, 13 und 27 angeführten Schriften zugegangen.

Ueber das Werk von Duflos (3) können wir im Wesentlichen dem Urtheile uns anschliessen, welches in dem Berichte für Pharmacie (S. 9) über das gleichzeitig erschienene Werkchen des Verf. über die in der Deutschen Reichspharmacopoe aufgenommenen chemischen Präparate von Wiggers ausgesprochen ist. Die vorliegende Arbeit schliesst sich dem chemischen Apothekerbuche von Duflos als zweiter Ergänzungsband an, ist aber nicht allein für die Besitzer des Werkes, sondern auch für die Apotheker überhaupt, die mit gerichtlieh-chemischen Untersuchungen zu thun haben und eine umfangreichere Schrift als das Werk von Otto u. a. zu Rathe zu ziehen wünschen, eine erfreuliche Erscheinung. Es ist rühmend hervorzuheben, dass der Verf. auch auf die in der neueren Zeit aufgetretenen toxischen Stoffe, z. B. auf das Chloralhydrat, eingegangen ist und dass neben der Ermittelung der einzelnen Gifte auch die Behandlung der Intoxication Berücksichtigung gefunden hat. Die von Duflos gewählte Eintheilung dürfte mancherlei Einwendungen gestatten, welche jedoch genauer zu motiviren der knapp zugemessene Raum dieses Berichts verbietet. Duflos betrachtet zuerst die Gifte aus der Abtheilung der Chloroide (Haloide und Haloidsalze), wobei auch Chlorkalk und Chorkali abgehandelt werden, dann die Säuren (mit Einchluss von Pikrinsäure und Carbolsäure, während Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure übersehen sind), hierauf die alkalischen Gifte, wohin er auch die Schwefelleber und die Chloralkalien rechnet, ferner die salzigen Gifte, wohin Duflos auch das chromsaure Kali bringt, ferner den Phosphor, dann die metallischen Gifte, die Cyangifte, die alkaloidischen Gifte, denen Cantharidin und Glykoside angehängt sind, und schliesslich die berauschenden geistigen, anästhesirenden und ätherischen Gifte. An die specielle gerichtliche Chemie schliesst sich dann die Darstellung eines allgemeinen Verfahrens bei Aufsuchung irgend eines Giftes in Fällen, wo specielle Indicien nicht vorliegen und eine Uebersicht der wichtigeren, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen benutzten Reagentien und deren Prüfung auf Reinheit. Im Ganzen erscheint das vorliegende Buch als eine ausführliche Bearbeitung des früher von dem Verf. unter dem Titel: Die Prüfung chemischer Gifte, ihre Erkennung im reinem Zustande und ihre Ermittelung in Gemengen herausgegebenen, welches bereits in einem früheren Jahrgang dieses Berichts Besprechung gefunden hat.

Dcs Buch von Fristedt (13) behandelt die in Schweden, Norwegen, Dänemark und Finnland von den Pharmacopoeen mit Einschluss der Veterinär- und Militair-Pharmacopoe vorgeschriebenen Arzneimittel aus dem Pflanzen- und Thierreiche in botanischer, pharmacognostischer, chemischer und pharmaceutischer Beziehung. Das Werk liefert den Beweis, dass der Verf. die Literatur des Auslandes mit grösster Sorgfalt und Sachkenntniss benutzt hat und ausserdem bemüht gewesen ist, durch selbstständige Untersuchungen sich Licht über zweifelhafte Fragen zu verschaffen. Fristedt's Arbeit füllt eine offenbare Lücke in der scandinavischen Literatur aus und würde, wenn die schwedische Sprache besser bei uns gekannt wäre, auch bei uns den sehr fühlbaren Mangel an einer auf dem neuesten Standpunkte stehenden medicinischen Botanik abhelfen können, da ja nothwendiger Weise die vegetabilischen Arzneimittel mehr als $^3/_4$ des Raumes für sich in Anspruch neh-

men. Das Werk wird vermöge seiner anziehenden und doch knappen Darstellungsweise gewiss unter den scandinavischen Aerzten und Apothekern einen ausgedehnten Leserkreis finden. Als System für die botanische Abtheilung ist das in Schweden gebräuchliche von Fries benutzt. Eine dem Werke beigegebene pharmacognostische Karte ist mit grosser Sorgfalt gearbeitet und erhöht den Werth des Ganzen.

Die unter Nr. 27 angegebene *Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Pharmacologie*, von welcher uns das erste Heft zur Besprechung zuging, hat zwar für denjenigen Kreis von Lesern, für welche dieser Bericht vorzugsweise bestimmt ist, in dem grössten Theil seines Inhaltes, der sich auf experimentelle Pathologie bezieht, kaum ein Interesse und auch die pharmacodynamischen Aufsätze sind theilweise dem Bedürfnisse des Apothekers wenig entsprechend. Indessen ist die Herausgabe einer besonderen Zeitschrift für Pharmacologie an sich ein höchst erfreuliches Ereigniss und von den Pharmacologen selbst überall mit Freuden begrüsst, da dadurch die bisher bestehende Zersplitterung der auf die Wirkung von Medicamenten sich beziehenden Arbeiten, welche sich bis jetzt in allen möglichen Zeitschriften zerstreut finden, möglichst verhütet werden kann. Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften, von denen je 6 einen Band bilden. Die äussere Ausstattung ist lobenswerth. Auf einzelne in dem ersten Bande enthaltene pharmacodyamische Arbeiten werden wir im speciellen Berichte zurückzukommen Gelegenheit haben.

B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

1. Faralli, Giovanni, Dei solfiti ed iposolfiti nelle cura delle febbre intermittenti. Milano, Bernardoni. 1872. 8. 128 pp.
2. Köhler, Alb, Ueber Vergiftung mit Salzsäure. Berlin. 8. 32 pp. Dissert.
3. Voisin, A. Étude historique et thérapeutique sur le bromure de potassium. 8. 38 pp. Paris, Asselin.
4. Michaelis, Adolf, Zur Anwendung des Bromkalium gegen Epilepsie. Göttingen. 8. 31 pp.
5. Ohlemann, Max, Ueber die operative Behandlung der Phosphornekrose. Göttingen. 8. 32 pp. Dissert.
6. Gahn, H., och hans „uppfingar" amykos och aseptin. 8. 35 sid.
7. Thieme, Carl, Ueber die therapeutische Verwendung des Arsen in der inneren Medicin. Halle. 8. 30 pp. Dissert.
8. Alexander, Salomon, Ueber die Wirkung kleiner Gaben Arsenik. Berlin. 8. 35 pp. Dissert.
9. Meyer, N., Ueber die physiologische Wirkung der Arsenikverbindungen. Berlin. 8. 32 pp. Dissert.
10. Hermann, Jos., Ueber die Wirkung des Quecksilbers auf den menschlichen Organismus. Mit 4 chromolith. Tafeln. Teschen, Prochaska. cart
11. Elgnowski, Elimar, Zur Casuistik der Bleilähmungen. Berlin. 32 pp. Dissert.
12. Gaffky, Georg, Ueber den ursächlichen Zusammenhang zwischen chronischer Bleiintoxication und Nierenaffection. Berlin. 8. 32 pp. Dissert.
13. Köck, Adolf Carl, Ueber die physiologische Wirkung des essigsauren Kupfers. Dissert. München.
14. Gimbert, De lémploi du chlorate de potasse dans certaines formes de la phthisie pulmonaire. Paris, imp. Cusset et C. 8. 18 pp. 1872.
15. Thibaut, L., Essai sur la proprieté thérapeutique de l'acide carbonique, son emploi dans la thérapeutique civile, hospitalière et thermale. Paris, J. B. Bailliere et fils. 8. VII u. 100 pp.

16. Holm, K. Emil, Om koloxidförgiftning. Akademisk Afhandl. 8. 66 pp. Helsingfors.
17. Gambus, De l'alcoolisme chronique terminé par paralysie générale. Adr. Delahaye. Paris.
18. Lavirotte, J. C., De l'alcoolisme. Lyon, Impr. Pitrat aîne. 8. 11 pp.
19. Tebaldi, Augusto, dell' alcool nella cura della pellagra, nota di terapia speciale. Padova, tip. Prosperini. 8. 12 pp. 1872.
20. Cicognani, Eugenio, sull' alcole. Forli, tip. Matteo Casale e comp. 8. 22 pp. 1872.
21. Danet, G., De l'alcool dans le traitement des maladies puerpérales, suites de couches el de resorption purulente. Paris, Adr. Delahaye. 8. 36 pp. 1872.
22. Marly, G., Contribution à l'etude de l'alcoolisme. 8. 30 pp. Paris, Adr. Delahaye.
23. Trépant, L., Etude sur l'action physiologique et l'emploi thérapeutique de l'alcool. St. Quentin, impr. Poette. 8. 56 pp.
24. Benoit, J., Des purgatifs et du sulfovinate de soude. Paris, Delahaye. 8. 15 pp.
25. Marduel, Les morts par le chloroforme de janvier 1869 à juin 1870. Lyon, impr. Vingtrienier. 8. 31 pp.
26. Demarquay, Du meilleur appareil à employer pour l'administration du chloroforme. Paris, impr. Hennuyer. 8. 8 pp.
27. Smith, T., An inquiry into the origin of modern anaesthesia. With a portrait and biography of Horace Wells. London, Hartford. 8.
28. Demarquay, Conférences sur l'association de la morphine et du chloroforme et sur un nouveau mode d'administration de cet agent. Leçons recueillies par Redard. Paris, imp. Pougin. 8. 27 pp. 1872.
29. Simonin, E., Resultats heureux momentanés de l'inhalation du chloroforme obtenu chez un malade atteint de rage. Nancy, impr. Sordoillet et fils. 8. 10 pp. 1872.
30. Desgranges, Du chloral. Lyon, impr. Vingtrinier. 8. 22 pp. 1872.
31. Horand, A., et Peuch, du chloral, études cliniques et experimentales, recherches de ses antidotes. Paris, G. Masson. 8. 149 pp.
32. Déclat, De la curation de la coqueluche, du croup etc., au moyen de l'acide phénique. Paris.
33. Aissa Hamdy, Étude clinique et physiologique sur la propylamine et la triméthylamine. Paris. 8. P. Asselin.
34. Bourdet, Etude sur la triméthylamine. Paris, Thèse. IV.
35. Eberty, Paul, Ueber die Wirkung des Mutterkorns auf die Herzthätigkeit und den Blutdruck. Halle. 8. 34 pp. Dissert.
36. Spoof, A. R., Om förgiftningar med secale cornutum, förnamligast med hänsyn till dragsjukan i Finland. Akad. afh. Helsingfors 1872. 67 pp. 8.
37. Lombroso, Cesare und Dupré, Francesco, Indagini chimiche, fiscologische e terapeutiche sul maiz guasto. Estratto dai Rendiconti del R. Istituto Lombardo, Vol V, fasc. XV e XVI. Milano, 1872.
38. Catiano, Lud., Ueber die subcutane Anwendung des Ergotins. Berlin. 8. 32 pp. Dissert.
39. Heiland, Ferdinand, Einiges über Veratrin und seine Anwendung in der Göttinger Universitätsklinik. Göttingen. 41 pp. 8.
40. Duboué, Note sur l'emploi et les bons effets du tannin dans la pleerésie et notamment dans la pleurésie chronique puruleute. Paris, G. Masson. 8. 15 pp.
41. Dujardin-Beaumetz, De la propylamine et de la triméthylamine dans le traitement du rhumatisme articulaire aigu. Paris, Germer Baillière. 8. 16 pp.
42. Dujardin-Beaumetz, Nouvelles recherches sur la triméthylamine et sur son usage thérapeutique dans le traitement du rhumatisme articulaire aigu. Paris, G. Masson. 8. 47 pp.

43. Görz, Nicolai, I. Untersuchungen über die Nativelle'schen Digitalinpräparate in physiologischer und chemischer Beziehung. II. Ein Beitrag zur physiologischen Wirkung des Digitalins auf den Blutdruck. Dorpat. 90 u. LXII pp.
44. Ackermann, Th., Ueber die Wirkungen des Digitalins. Aus Volkmanns Sammlung klinischer Vorträge. (Innere Medicin Nr. 18.) Leipzig, Breitkopf & Härtel. gr. 8. 21 pp.
45. Homolle, E et G., La digitaline au point de vue chimique, toxicologue et médico-légale. Paris, imp. Malteste et Ce. 8. 59 pp. 1872.
46. Homolle, E., Mémoire sur la digitale pourprée. Ibid. 8. 40 pp. 1872.
47. Nativelle, C. A., Recherches sur la digitale. Découverte de la digitaline cristallisée. Paris, imp. Hennuyer. 8. 32 pp.
48. Dulmont, De l'hyoscyamine et de son action dans les névroses spasmodiques et convulsives (tremblement mercuriel, sénile, tetanos etc.) Paris, imp. Hennuyer. 8. 20 pp.
49. Weidel, H., Zur Kenntniss des Nicotins. Mit 2 eingedr. Holzschn. Wien, Gerold's Sohn. Lex. 8. 21 pp.
50. Schimmel, Clemens, Ueber die Einwirkung des Tabaks auf den Menschen. Berlin. 8. 32 pp.
51. Hellmann, Mor., Beiträge zur Kenntniss der physiologischen Wirkungen des Hyoscyamins und der Spaltungsproducte des Hyoscyamins und des Atropins. Jena, Deistung. 8. 40 pp.
52. Verga e Valsuani, Il condurango nelle affezioni cancerose. Ricerche cliniche. Milano, tip. fratelli Rechiedei. 8. 40 pp. 1872.
53. Polaillon et Carville, Etude physiologique sur les effets toxiques de l'Inée, poison des Pahonin (Gabon). Paris, G. Masson. 8. 64 pp.
54. Jochelsohn, Jacob, Ueber den Einfluss der künstlichen Respiration bei Strychninvergiftung. Würzburg. 8. 27 pp.
55. Fortin, E., Étude sur le sulfate de quinine. Paris, Coccoz. 4. 130 pp. 1872.
56. Guyochin, C. G., Absorption, action physiogique et thérapeutiqué élimination et transformation de la quinine dans l'économie. Paris, imp. P. Dupont. 8. 46 pp. 1872.
57. Colin, L., Étude sur les sels de quinine, leur action physiologique et et médicale. Paris, imp. Hennuyer. 8. 43 pp. 1872.
58. Ewers, Constantin, Ueber die physiologischen Wirkungen des aus Aconitum ferox bereiteten Aconitin (Pseudaconitin, Aconitinum anglicum, Nepalin). Dorpat. Dissert. 74 pp.
59. Rabuteau, A., Recherches sur les propriétés de divers principes immediats de l'opium, présentés dans l'Academie des Sc. Paris, impr. Renault et Maulde. 8. 15 pp. 1872.
60. Munk, Immanuel, Versuche über die Wirkungen des Cryptopin. Berlin. 8. 32 pp. Dissert.
61. Brunel, A., Observations sur l'Eucalyptus globulus. (Tasmanian bluegum.) Paris, J. B. Baillière et fils. 8. 35 pp. 1872.
62. Castan, A., Du traitement des fièvres intermittentes par l'Eucalyptus globulus. Montpellier, impr. Boehm et fils. 8. 31 pp. 1872.
63. Debray, E., De l'eucalyptus globulus. Paris, imp. Pourcelle-Florez. 8. 65 pp. 1872.
64. Cloez, S., et Er. Guignet, Recherches sur la composition chimique du vert de Chine (lokao). Paris, imp. Lahure. 8. 7 pp. 1872.
65. Köhler, Hermann (Halle), Die lokale Anästhesirung durch Saponin. Experimental. pharmacologische Studien. Halle, Pfeffer. 8. IV u. 186 pp. Mit 2 Tafeln.
66. Grisar, Vincenz Valerius, Experimentelle Beiträge zur Pharmacodynamik der ätherischen Oele. Bonn. 8. 61 pp.
67. Gilbert, E., philtres et boissons enchantés ayant pour bases les plantes pharmaceutiques. 8. 73 pp. Moulins, imp. Queroux et Gourjon-Dulac.

68. Hureaux, Notice sur les sucs végetaux on sucs d'herbes perfectionés concentrés et inaltérables, considérés comme fondamentale de là médicine physiologique naturelle, et la méthode de leur emploi. Paris, Fillon et C. 8. 32 pp.
69. Pettenkofer, Max von, Ueber Nahrungsmittel im Allgemeinen und über den Werth des Fleischextracts als Bestandtheil der menschlichen Nahrung. Briefliche Mittheilungen an Herrn Joseph Bennert in Antwerpen. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 8. 15 pp.
70. Amagat, A. L., Étude sur les différentes voies d'absorption des médicaments. 8. 130 pp. Paris, J. B. Baillière et fils.
71. Bordier, De l'elimination, des médicamens. Paris, impr. Hennuyer. 8. 12 pp.
72. Rossbach, Mich. Jos., Pharmakologische Untersuchungen. 1 Hft. Würzburg. Stahel.
73. Kubicki, Wladislaw, Beiträge zur Ermittelung fremder Bitterstoffe in Biere. Dissert. Dorpat.

Die verschiedenen Schriften dieser Abtheilnng, durch deren Zusendung für den Bericht die Herren Verfasser uns erfreuten, wofür wir denselben unsern herzlichen Dank aussprechen, werden bei den einzelnen Artikeln, über welche dieselben handeln, referirt werden.

a) Unorganische Gifte und Arzneimittel.

1. Schwefel.

Schwefelwasserstoff. — Vier von Prof. Blumenstock in Krakau (Viertelsjahrschr. f. ger. Med. H. 4 p. 295) mitgetheilte Obductionsprotocolle von Personen, welche durch *Kloakengas* erstickten, bestätigen im Wesentlichen die früher für diese Todesart erhaltenen Befunde, insbesondere die schnell auftretende und von oben beginnende Verwesung, die Fluidität und schwarze Färbung des Blutes und den schnellen Zerfall der Blutzellen. Das Herz erschien in allen Fällen zusammengefallen und sämmtliche Höhlen wie die Kranzarterien leer. In 2 Fällen war die Hirnsubstanz ganz schwammig durch Fäulnissgase aufgelockert.

Schwefelsäure. — Sée (Gaz. des Hôp. 138. p. 1097) glaubt, dass das Erbrechen bei Schwefelsäurevergiftung nicht von der örtlichen corrodirenden Wirkung im Magen abhänge, weil die localen Erscheinungen häufig der Intensität des Erbrechens nicht entsprechen und stellt die Vermuthung auf, dass das Erbrechen mit enfernten Wirkungen des Giftes, vielleicht der durch Mineralsäuren erzeugten fettigen Entartung der Gewebe in Zusammenhange stehe. In einem von Sée beobachteten Vergiftungsfalle, in welchem übrigens nur geringe Mengen stark verdünnter Säure, nämlich 40 Gm. einer 25 % Schwefelsäure enthaltenden Mischung, aus Versehen verschluckt waren und in Folge davon in Mund und Schlund keine Verätzung stattgefunden hatte, hielt das Erbrechen noch einige Zeit nach dem Verschwinden der Magenschmerzen an.

Ein Fall von Vergiftung eines 34jährigen Mannes durch mindestens 2 Unzen Schwefelsäure, die im General Hospital in Bristol in 8½ Stunde tödtlich verlief und wo bei der Section der Magen

an zwei Stellen perforirt gefunden wurde, referirt J. Howell Thomas (Med. Times and Gaz. July 23. p. 92).

2. Chlor.

Vergiftung durch Salzsäure. — Albert Köhler (Literatvzchss. No. 2) theilt aus der Frerichs'schen Klinik einen durch seinen Verlauf interessanten Fall von Vergiftung durch Salzsäure mit. Ein 24jähriger Mann hatte davon etwa 1 Unze verschluckt und erkrankte danach unter den gewöhnlichen Erscheinungen der Säurevergiftung. Nachdem die hauptsächlichsten Erscheinungen unter antidotarischen Behandlung beseitigt waren, schien der Fall günstig zu verlaufen, und bildeten sich an zwei Stellen der Speiseröhre Verengerungen aus, deren mechanische Erweiterung versucht wurde. Am 44. Tage nach der Vergiftung stellten sich aber plötzlich Fieber und die physikalischen Zeichen einer Pleuritis ein und der Tod erfolgte am 50. Tage. Durch die Section wurde festgestellt, dass die Entzündung der Pleura (mit theilweise jauchigem Exsudate) mit der Läsion der Speiseröhre, welche einen ulcerativen Character trug, in unmittelbarem Zusammenhange stand; auch fand sich ausserdem brandige Phlegmone retroperitonealis und Phlegmone in der Umgebung der rechten Nieren, ein Befund, wie er bisher bei keinem Falle von Salzsäurevergiftung constatirt worden ist.

3. Jod.

Elimination von Jod und Brom. — J. Eneu Loughlin (Philad. med. Times. May 10. p. 501) wies das Vorkommen von Jod und Brom in der Milch von Frauen, welche Jodkalium, resp. Bromkalium erhalten hatten, nach. In dem einen Falle waren 14 Tage lang 10 Gran Jodkalium, in dem andern 60 Gran Bromkalium pro die genommen. Der Nachweis gelang in 1/2 Unze Milch.

4. Brom.

Exantheme nach längerem Gebrauche von Bromkalium. — Eine genaue Untersuchung der durch längeren Gebrauch von Bromkalium hervorgerufenen Hautausschläge (vergl. Jahresb. f. 1869 p. 461) verdanken wir dem Wiener Dermatologen Isidor Neumann (Wien, med. Wochenschr. No. 46 und 49), welcher als die Ursache der Affection eine Ausscheidung von Brom durch die Hautdrüsen als Ursache des Leidens betrachtet, dessen Sitz vorzugsweise die Haarbalgdrüsen und im geringeren Grade die Haarbälge und Schweissdrüsen sind und dessen Wesen eine Entzündung der Drüsen mit Vermehrung der zelligen Elemente darstellt. In dem einen Falle trug das Exanthem den Character der Furunkel und hatte seinen Sitz vorzugsweise an den behaarten Stellen des Gesichts, an Stirn und Hals; der Fall betraf einen Er-

wachsenen, welcher 3/4 Jahre lang täglich 1—2 Gm. Bromkalium wegen Kopfschmerzen genommen hatte. In dem zweiten Falle handelte es sich um ein 18 Mon. altes Kind, welches 2 Mon. hindurch Bromkalium, Morgens und Abends zuerst 0,12, später 0,6 Gm. genommen hatte und seit 4 Wochen an dem Auschlage litt, der an Stirn und Extremitäten zerstreut stehende, hirsekorn- bis erbsengrosse, theils mattweiss, theils blassroth aussehende Knötchen bildete, aus welchen sich beim Einstechen mit Eiter gemengtes Smegma entleerte und die meist in der Mitte den Ausführungsgang der Drüse zeigten. Ausserdem fand sich am l. Unterschenkel eine thalergrosse, flach erhabene, durch eine straff gespannte, fleckig getrübte Epidermishülle nach oben und einen gerötheten infiltrirten Rand von der Umgebung begrenzte, blasenförmig gestaltete Geschwulst, aus welcher ebenfalls Smegma und Eiter beim Einstich entleert wurden. An den Wangen fanden sich silbergroschengrosse Stellen mit schwarzen Krusten bedeckt, nach deren Entfernung blassrothe, warzenförmige, überhäutete kolbenförmige Gebilde sichtbar wurden, die bei Berührung leicht bluteten und sich als verstopfte Drüsencanäle auswiesen, die durch Smegmamassen nach aussen hervorgetrieben waren. Die anatomische Untersuchung der Veränderungen (a. a. O. 49) ergab Neumann vorzugsweise Wucherung der zelligen Elemente der Talgdrüsen und der Cutis in ihren oberen Theilen, welche er durch Abbildungen veranschaulicht.

Mit dem von Neumann beschriebenen Exanthem stimmt auch die Beschreibung von Voisin (Litvzchnss. No. 3) überein, welcher jedoch vier Arten von Hautauschlägen, die durch den Genuss des Bromkaliums hervorgerufen werden, unterscheidet. Unter diesen sind Acne, Erythem und Eczem, auch von Bedford Brown (Philad. med. and surg. Reporter. Aug. 16. p. 111) wiederholt beobachtet und zwar die erythematöse Form bei Kindern. Acne kam nach den Mittheilungen von Michaelis (Litv. No. 4) auch bei einem Epileptiker in der Göttinger Klinik wiederholt vor, während weder Bedford Brown nach Michaelis das von Neumann und Voisin beschriebene eigenthümliche Bromexanthem erwähnen. Voisin schildert es als rothe, an einzelnen Stellen gelblich gefärbte Plaques mit warzenförmigen Protuberanzen an der Peripherie und im Centrum, welche allmälig ein seröses Liquidum aussickern lassen und dadurch in der Mitte eine Delle bekommen, und es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass diese aus einer Entzündung mehrerer Drüsen hervorgehenden Tumoren Voisins mit dem von Neumann beobachteten Ausschlage identisch sind. Als den hauptsächlichsten Sitz dieser Eruption bezeichnet Voisin die Waden, doch sah er sie auch am Vorderarm, während die Acne, welche nicht selten neben dem eigenthümlichen Exanthem vorkommt, an den Schultern und im Gesichte, hier besonders an Stirn, Nase und Nasenflügeln, auftritt. Dass das Exanthem vom Bromkalium abhängig ist, beweisst dessen Verschwinden nach dem Aussetzen des Mittels.

Als sonstige *Nebenerscheinungen* bei längerem Gebrauch von Bromkalium hat Voisin keuchhustenähnliche Hustenparoxysmen, namentlich bei Frauen, Kindern und Jünglingen, alle zwei Stunden etwa auftretend und besonders Abends beim Liegen sich manifestirend, meist auch mit Erbrechen sich verbindend, beobachtet.

Chronische Bromvergiftung. — In Bezug auf den chronischen Bromismus unterscheidet Voisin zwei Formen, eine acut und eine langsam auftretende, von denen er die letztere wiederum in gewöhnliche und cerebrospinale abtheilt. Alle diese Formen dürfen nicht mit der *Bromkachexie* verwechselt werden, bei welcher die Patienten nach zuvorigem Eintreten von Blässe und gelblicher Färbung der Haut, Abmagerung und Abnahme der Körperkräfte plötzlich einem acuten Leiden zum Opfer fallen. In den von Voisin beobachteten Fällen war die Todesursache entweder ein Carbunkel im Nacken oder Erysipelas migrans oder Pleuropneumonie oder choleriforme Darmentzündung, die sämmtlich unter typhösen Erscheinungen dem Leben ein Ende machten.

Nach Voisins Erfahrungen tritt der Bromismus chronicus oft erst mehrere Monate nach täglich dargereichten 4—10 Gm. auf, kann aber auch schon bei schlecht genährten Patienten bei Gebrauch von 1,5—2 Gm. im Tage sich zeigen. Jahreszeit und Temperatur scheinen ohne Einfluss auf die Entstehung zu sein. Die rapide, ohne Vorläufer auftretende Form beobachtete Voisin bei Individuen, welche 3—4 Jahre lang täglich 6—10 Gm. des Medicaments nahmen; die Erscheinungen bestanden in einem schwankenden Gange, Ptosis, Schläfrigkeit, Kopfweh und Durchfällen, dabei zeigte sich besonders grosse Schwierigkeit sich auszudrücken, zugleich wurde die Schrift schlecht, die Hand zitternd, der Sinn der geschriebenen Sätze unverständlich, es fehlten darin entweder Theile von ganzen Wörtern, oder es waren darin auch ganz fehlerhafte Wörter und Buchstaben angebracht. In allen diesen Fällen schwanden die Erscheinungen unter der Anwendung von Dampfbädern, schwarzem Kaffee, Abführmitteln, harntreibenden Getränken und nahrhaften Flüssigkeiten innerhalb einiger Tage.

Von der langsam eintretenden Form des Bromismus trägt die gewöhnliche den Character der Adynamie und zeigt als Hauptsymptome schmutziggelbe Gesichtsfarbe, Abmagerung, stupiden Gesichtsausdruck, Schwäche des Gesichts und Gehörs, stockende Sprache, heisere Stimme, schwierige Perception, Abnahme des Gedächtnisses, Schmerzhaftigkeit und zuweilen Röthung und Schwellung des Zahnfleisches, fadenziehende Beschaffenheit des Mundschleimes, Verstopfung der Nasenlöcher durch dicken Schleim und gelbliche Krusten, Zittern der Zunge und der Hände bei willkürlichen Bewegungen, wankenden Gang und Diarrhoe. Auffallend ist es, dass sich in diesem Zustande eine Verminderung der Sensibilität der Haut nicht findet. Die Behandlung ist im Wesentlichen die nämliche, wird aber durch Störungen im Schlucken sehr erschwert. Genesung tritt nach mehr-

tägiger Schlafsucht und Stumpfsinnigkeit in den meisten Fällen ein; bei Verschlimmerung kommt es zu Coma von mässiger Intensität, Fieber und Lungenkatarrh, manchmal mit tödtlichem Ausgange.

Die Symptome der cerebrospinalen Form des Bromismus chronicus bilden nach Voisin allgemeine Delirien mit Hallucinationen, Verfolgungswahn und Gewaltthätigkeitsausbrüchen, gleichzeitig mit Störungen der Sprache und Ataxie der Extremitäten und der Zunge.

Elimination des Bromkaliums. — Voisin (a. a. O.) hebt als eine Eigenthümlichkeit des Bromkaliums hervor, dass es verhältnissmässig leicht von Kindern ertragen wird, so dass letztere Gaben von 6—8 Gm. ohne Schaden nehmen können, während die Dosis von 8—10 Gm. von Erwachsenen nur relativ kurze Zeit tolerirt wird. Da er der Ansicht war, dass die betreffende Erscheinung vielleicht mit einer rascheren Elimination durch die Nieren im kindlichen Lebensalter in Verbindung stehe, liess er durch Sonnerat verschiedene Harnanalysen anstellen, welche indessen keine Differenzen hinsichtlich der Ausscheidung bei Kindern und Erwachsenen ergaben. Aus diesen Untersuchungen geht ausserdem hervor, dass die Ausscheidung durch die Nieren bei den einzelnen Individuen starken Schwankungen unterliegt, so dass im Tage bald $^1/_4$, bald nur $^1/_6$ der eingeführten Bromkaliummenge auf diesem Wege den Körper verlässt. In den Fäces konnte Sonnerat nur sehr kleine Mengen (bei Gaben von 8 Gm. kaum 2 Dgm.) wiederfinden, wodurch erwiesen wird, dass fast sämmtliches Bromkalium bei interner Application zur Resorption gelangt. Auf den Uebergang von Bromkalium in die Milch wurde schon beim Jod hingewiesen.

Theorie der Wirkung der Bromverbindungen. — Um über die Frage der Bedeutung des Broms für die Wirkung der Bromverbindungen ins Klare zu gelangen, hat Steinauer (Arch. f. pathol. Anat. IX. p. 65) verschiedene organische und unorganische Bromverbindungen, von ersteren die Bromwasserstoffsäure, von letzteren ausser dem Bromalhydrat verschiedene Bromessigsäuren und deren Natriumsalze, Brombenzol und Brombenzoësäure in Bezug auf ihr Verhalten und ihre Wirkung im Thierkörper studirt. Es ergaben sich dabei zwei verschiedene Gruppen, insofern bei Einführung von Bromessigsäure freies Brom abgespalten wurde, während das Brombenzol in dem Harn als Bromphenol und die Brombenzoësäure als solche in denselben überging.

Was die Wirkung der einzelnen Verbindungen anlangt, so bedingte nach Steinauers Versuchen Bromwasserstoffsäure bei Fröschen zu 6 Cgm. bis 3 Dcgm. in Verdünnung subcutan applicirt in 5—10 Min. Seltenerwerden der Resp. und Herzpulsationen und Störung der Motilität; die elektrische Reizbarkeit der Nerven und Muskeln blieb noch lange nach dem Tode erhalten. Bei Kaninchen erwies sich Bromwasserstoffsäure in Dosen über 0,5 Gm. als tödtliches Gift bei subcutaner Injection, welches zuerst Sinken

der Pulsfrequenz bei geringem Ansteigen der Resp., dann ein auffallend ruhiges Verhalten und Taumeln der Thiere, hierauf völlige Unbeweglichkeit der Thiere, Irrogularität der Herzaction und Steigerung der Frequenz nebst Sinken der Respirationsfrequenz, endlich diastolischen Herzstillstand herbeiführt. In den Magen applicirt bewirkten auch starke Verdünnungen Anätzung.

Vom *Bromalhydrat* hat sich Steinauer überzeugt, dass dasselbe in seiner Wirkung mit dem *Aldehyd* grosse Aehnlichkeit besitze, indem letzterer subcutan ohne Verdünnung applicirt bei Warmblütern die Respiration und später auch den Herzschlag sistire, wobei das Herz in Diastole stillstehen bleibe, während es in Verdünnung anhaltende Aufregung mit mässiger Pupillenverengerung bedingt. Bromalhydrat wirkt im ersten Stadium analog, bedingt aber ausserdem Vermehrung der Secretion der Bindehaut, Mund- und Nasenschleimhaut.

Monobromessigsäure setzt in Dosen von 5 Cgm. bis 3 Dcgm. in 2—20procentiger Lösung, in welcher Gabe Essigsäure keine Wirkung ausübt, bei Fröschen Unregelmässigkeit und Sinken der Puls- und Athemfrequenz und deutliche Schwächung der Motilität, sowie fibrilläre Zuckungen in den Körpermuskeln; der Herzventrikel blieb im Systole stehen, während die Erregbarkeit der Muskeln und Nerven sich noch einige Zeit, jedoch nicht so lange wie bei unvergifteten Thieren erhielt. Bei Kaninchen bedingten 0,5—1 Gm. zuerst mässiges Sinken der Pulsfrequenz und Respiration, Irregularität derselben, Störung der Motilität bei erhaltener Sensibilität und unter Dyspnoe und Convulsionen Tod binnen 10—20 Min.; der Stillstand des Herzens war entweder diastolisch oder erfolgte in Systole des Ventrikels. *Dibromessigsäure* hat eine analoge Wirkung, ist aber örtllch ätzender und wegen ihrer leichten Zersetzung in kleinen Dosen nicht von gleich deutlicher Einwirkung. *Tribromessigsäure* wirkt wie Bromalhydrat, jedoch weniger intensiv als dieses. *Monobromessigsaures Natrium* hat dieselbe, jedoch quantitativ erheblich geringere Action wie die Monobromessigsäure; ebenso verhält sich tribromessigsaures Natrium zur Tribromessigsäure. Künstliche Respiration konnte den tödtlichen Ausgang bei Vergiftung mit den Bromessigsäuren nicht abwenden und modificirte die Vergiftungserscheinungen nicht; Vagusdurchschneidung war ohne Einfluss auf das Sinken der Herzthätigkeit, ebensowenig vorherige Lähmung der Vagusendigungen im Herzen. Der Blutdruck sank in allen Stadien der Vergiftung ganz unabhängig vom Verhalten der Pulsfrequenz und Vagusdurchschneidung und Rückenmarksdurchtrennung. Ligatur an der Atrioventriculärgrenze bewirkte Herabsetzung der Pulszahl. Unterbindung der Arterie einer Extremität bewirkte länger anhaltende elektrische Erregbarkeit in der betreffenden Extremität. Die Empfänglichkeit für tactilen und chemischen Reiz erwies sich auch nach Eliminirung des Willenseinflusses zu einer Zeit völlig erloschen, wo die Nerven- und Muskelreizbarkeit noch bestand. Anästhesie der Cornea trat stets erst ausserordentlich spät ein. Dass die

Symptome der Bromessigsäureintoxication nicht auf die bei der Oxydation im Organismus vielleicht enstehende *Glycolsäure* zurückzuführen ist, hat St. durch directe Versuche mit Glycolsäure erwiesen.

Monobrombenzol tödtet Kaninchen in Dosen von 2—2,5 Grm. und ist somit entschieden giftiger als Benzol, ruft auch nicht wie letzteres convulsivisches Zucken der Muskeln, sondern Taumeln und schwere Beweglichkeit hervor. Der Herzstillstand ist bald diastolisch, bald systolisch.

Monobrombenzoësaures Natron ist zu 4 Gm. für Kaninchen ein tödtliches Gift, als dessen Hauptsymptom Beeinträchtigung der Motilität erscheint. In der Gabe von 1 Gm. wird es 7—8 Tage ertragen, dann tritt Abmagerung und rascher Tod der Versuchsthiere ein.

Steinauer stellt auf Grund dieser Versuchsergebnisse die folgenden Sätze auf:

I. Der Bromcomponent zeigt eine prägnante Wirkung auf den thierischen Organismus nur in denjenigen chemischen Verbindungen, in welchen die Möglichkeit der Abspaltung von freiem Brom oder Bromwasserstoffsäure von vornherein gegeben ist. Solche Präparate bewirken bei Kaltblütern eine Lähmung des Herzmuskels und des excitomotorischen Herznervencentrums und setzen die Erregbarkeit der Rückenmarksganglien sowie der peripherischen Nerven und Muskeln herab; bei Warmblütern rufen sie im Wesentlichen die gleichen Symptome wie bei den Kaltblütern hervor und führen den Tod derselben durch eine Lähmung des Herzens und zwar vornehmlich des Herzmuskels, herbei.

II. In denjenigen Bromverbindungen, wo diese Möglichkeit der Abspaltung nicht gegeben ist, bewirkt das substituirte Bromatom eine Alteration der Vorgänge, welchen die analogen bromlosen Verbindungen im Organismus unterworfen sind und modificirt, wie z. B. im Bromkalium und Monobrombenzol die Wirkung des anderen Componenten.

Ueber dieselbe Frage sind übrigens Eulenburg und Guttmann zu anderen Anschauungen gekommen, worüber unter *Calcium* die Rede sein wird.

5. Fluor.

Fluorwasserstoffsäure. — R. King (Transachiens of the Pathological Soc. XXIV. p. 98) theilt folgende als erste interne Intoxication mit der erwähnten Säure, ausserdem durch ihren rapiden Verlauf ausgezeichnete Vergiftung mit. Ein 46jähriger Potator verschluckte absichtlich, um sich zu vergiften, in der Kneipe 1/2 Unze Fluorwasserstoffsäure und erkrankte sofort unter heftigem Würgen und Erbrechen. Auf der Stelle in das Middlesex Hospital transportirt, kam er daselbst in Agone an und starb 35 Minuten nach dem Verschlucken des Giftes, indem zu-

erst der Radialpuls und der Herzschlag cessirten, während die Respiration noch eine Zeitlang fortging. Dieser rapide Tod durch Herzparalyse, welcher von dem Verlaufe der Vergiftung mit anderen Mineralsäuren erheblich abweicht, fand bei den von King ermittelten Obductionsbefunden seine Erklärung nicht in den localen Verätzungen, welche verhältnissmässig gering waren, sondern musste auf das Eindringen der Säure in das Blut bezogen werden, da das letztere von dunkler theerartiger Beschaffenheit und von entschieden saurer Reaction war. Als directe Säurewirkung stellte sich weisse Färbung und Erweichung der Mundschleimhaut, Desquamation des Epithels an Zunge, Gaumen, Epiglottis und im Oesophagus, wo auch das submucöse Gewebe etwas erweicht war und netzförmiges, grubiges Aussehen der Magenschleimhaut, wobei die erhabenen Partien vollständig schwarz und die dazwischen verlaufenden Furchen intensiv roth und ecchymosirt waren, endlich schwache Injection der Duodenalschleimhaut heraus. Vielleicht gehört dahin auch noch der Befund im Larynx, indem die Stimmritze eine kleine Menge dunkelbraunen, mit Epithelialtrümmern vermengten Schleims enthielt, dessen Quantität jedoch kaum Erstickung herbeiführen konnte. Von sonstigen Organen waren Lungen, Nieren und Milz hyperämisch, die Gehirnsubstanz dagegen anämisch, die Leber in Folge des Trunks schwach verfettet.

6. Stickstoff.

Stickoxydul. — Ueber die Erscheinungen bei der Inhalation von Stickoxydul giebt M. Burkhard-His (Schweiz, Correspond.-Bl. No. 11 p. 281) Notizen nach 1400 eigenen Beobachtungen, in denen das reine Gas zum Zwecke der Vornahme zahnärztlicher Operationen eingeathmet wurde. Hiernach beträgt die Dauer der durch Stickoxydul bedingten Narkose 35 Sec. bis 2 Min. und kommen etwa in 1—2 % der Fälle leichte Nebenerscheinungen vor, stets nach dem Erwachen aus der Narkose auftretend und entweder den Character der Depression oder der psychischen und motorischen Exaltation tragend und in kurzer Zeit vorübergehend. Nur bei anämischen und nervösen Frauenzimmern blieb einige Male ein Schwächezustand für mehrere Stunden zurück. Erbrechen hat B. in keinem Falle beobachtet.

Wenn diese Beobachtungen aufs Neue für die Gefahrlosigkeit des Stickoxyduls bei seiner Anwendung als anästhesirendes Mittel zu sprechen scheinen, so ist doch im Februar dieses Jahres in Exeter ein Todesfall unter dem Gebrauche desselben vorgekommen, von welchen es freilich zweifelhaft bleibt, in wie weit dem Gase die Schuld daran beizumessen ist, der jedoch jedenfalls als der erste in Europa beobachtete derartige Fall Beachtung verdient und zu grösserer Vorsicht bei der Anwendung des in Rede stehenden Mittels auffordert.

Der in Frage stehende Fall, über welchen ein ausführlicher Bericht durch Woodhouse Braine (Brit. med. Journ. Febr. 8. p. 153) der Odontological Society erstattet wurde, kam in der Praxis des Zahnarztes Browne Mason vor und wurde von den Doctoren Pattison und Drake beobachtet, welche eine a. a. O. und in der Lancet, Febr. 15. p. 254 veröffentlichte Krankengeschichte gemeinsam verfassten. Es handelt sich um eine 38jährige Frau, welche an Verlängerung des Zäpfchens und chronischer Entzünzündung der Mandeln litt und in Folge davon bisweilen, namentlich beim Treppensteigen, leicht ausser Athem kam, übrigens aber vollkommen gesund war und namentlich an ihrem Todestage sich eines vorzüglichen Wohlseins erfreute. Die vorzunehmende Operation bestand in der Entkronung eines Mahlzahns und der Entfernung von drei Wurzeln. Als Pattison nach etwa sechs Inhalationen des Stickoxyduls, welches die Patientin zum ersten Male einathmete, ein Sinken der Pulszahl bei Gleichbleiben der Stärke des Pulses wahrnahm, führte Brown Mason die Entkronung ohne Narkose aus, die jedoch auf besonderen Wunsch der Patientin zur Vornahme der weiteren Operation später nochmals eingeleitet wurde. Dies geschah nach einer Pause von 10 Min., während deren die Pat. sich im Zustande hysterischer Aufregung befand, nach Aufhören oder doch nach fast völligem Aufhören der entstandenen Blutung. Die Kranke athmete gut ein, stiess aber im Momente des Eintritts der Bewusstlosigkeit mit der aufgehobenen rechten Hand den Inhalator von sich und führte deshalb Brown Mason die Wurzelextraction alsbald aus, ehe die Sensibilität der Cornea völlig erloschen war. Während der Vornahme der Operation wurden Ohren und Gesicht cyanotisch und nach Beendigung derselben traten die Augen hervor und wurde der Athem stertorös. Man entfernte nun schleunigst den zum Offenhalten des Mundes zwischen die Zähne gesteckten hölzernen Keil, was nur mit grosser Schwierigkeit gelang. Aber weder dies noch das Hervorziehen der Zunge, das Bespritzen des Gesichts mit kaltem Wasser, die Anwendung von Ammoniak und endlich die von dem herbeigerufenen Dr. Drake durch methodisches Zusammendrücken des Brustkorbes versuchte künstliche Athmung vermochten den in etwa 5 Minuten eintretenden Tod abzuwenden. Schon drei Minuten vor dem letalen Ende bestand die Respiration nur noch in kurzen, mit etwas Geräusch verbundenen Exspirationen, während der Radialpuls fortschlug. Die Section ist nicht gemacht und wird nur bemerkt, dass die Cyanose 2¼ Std. nach dem Tode verschwunden war. 10 Tage nach dem Vorfalle constatirte Woodhouse Braine, dass an dem benutzten Knebel ein Stück fehlte, das vielleicht bei der gewaltsamen Entfernung desselben sich ablöste und in den Pharynx oder Larynx gerieth, und ist es keineswegs unmöglich, dass der Tod die Folge einer mechanischen Verschliessung in den Luftwegen gewesen ist, wenn auch weder Brown Mason noch Drake einen fremden Körper im Pharynx bei Einführung des Fingers

an die Zungenbasis zu fühlen vermochten. Jedenfalls entspricht diese Annahme den Erscheinungen mehr als die von mehreren Seiten in der oben erwähnten Gesellschaft geäusserte, dass der Tod durch Apoplexie erfolgt sei. Ist aber auch das Stickoxydul als Ursache desselben zu betrachten, so muss doch, wie Coleman (Brit. med. Journ. Febr. 8. p. 153) hervorhebt, das Stickoxydul als verhältnissmässig sicheres Anaestheticum bezeichnet werden, da in Grossbritanien bis zum April 1872 mindestens 80,000, wahrscheinlich aber mehr als 100,000 Narkotisationen mit dem Gase vorgenommen wurden, ohne dass danach ein Todesfall eintrat. In New-York hat Colton (Lancet, Dec. 13. p. 857) jetzt 67,455 mal das Gas, ohne einen einzigen Fall von Gefahr beobachtet zu haben, angewendet. Uebrigens bemerkt Hele bei der Discussion über den mitgetheilten Fall, dass ihm in der Praxis einmal asphyktische Erscheinungen vorkamen, welche das Einleiten künstlicher Athmung nothwendig machten.

Dass die durch Stickoxydul bedingte Narkose die Folge von der durch das Gas bewirkten Asphyxie ist, kann zwar nach den Untersuchungen von Ludimar Hermann kaum noch als zweifelhaft angesehen werden, indessen ist es doch Jolyet und Blanche (Comptes rend. LXXVII. 1. p. 59) gelungen, einige neue Beweise für diese Anschauung beizubringen. Dieselben zeigten, dass Gerstenkörner und Kressensamen unter einer mit Stickoxydul gefüllten Glasglocke nicht keimten und dass die Keimung, wenn sie unter einer solchen Glocke in einem umgebenden Medium von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft bereits begonnen hatte, sofort sistirt wurde, wenn man die gekeimten Samen in ein ausschliesslich aus Stickoxydul bestehendes Medium brachte. Wurde dagegen eine Quantität Sauerstoff hinzugelassen, so keimten die betreffenden Samen ohne Weiteres. Ferner überzeugten sich die Experimentatoren davon, dass bei Thieren, welche in einer Atmosphäre von Stickoxydul mit 18—21 % Sauerstoff athmeten, die Durchschneidung der Nervus ischiadicus stets intensive Schmerzen hervorrief, so dass unmöglich eine directe anästhesirende Wirkung des Stickoxyduls angenommen werden kann. Endlich wurde analytisch festgestellt, dass das Blut der in einem solchen Gasgemenge respirirenden Thiere nach mehrere Minuten währendem Aufenthalte zu einer Zeit, wo von Anästhesie keine Rede war, fast genau so viel Stickstoffoxydul enthielt, wie das Blut von Thieren, welche durch reines Stickoxydulgas in Asphyxie und Narkose versetzt waren. Nach den Versuchen von Jolyet und Blanche starben Vögel im reinen Gas in ½, Meerschweinchen und Kaninchen in 2½ Min. und zeigten bei der Section genau dieselben Erscheinungen wie die in Stickstoff oder Wasserstoff zu Grunde gegangenen Thiere, insbesondere ganz dunkle Farbe des Blutes in den Arterien.

In gleicher Richtung hat auch Elihu Thomson (Philadelphia med. Times. Sept. 15. p. 37) vergleichende Selbstversuche mit Stickoxydul, Wasserstoff und Stickstoff unternommen und ist

dabei zu dem Resultate gelangt, dass alle diese Gase von gleicher Wirkung sind, indem sie zuerst Beschleunigung des Pulses und hierauf Bewusstlosigkeit bedingen. Letztere tritt nach Wasserstoffgas etwas früher ein als nach Stickstoff, was wohl mit der Diffusionsverschiedenheit beider Gase im Zusammenhange steht. Ferner constatirte Th., dass Thiere in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Stickoxydul ohne Beeinträchtigung ihrer Gesundkeit leben können, wenn dieselbe nur eine solche Menge Sauerstoff enthält, wie in der atmosphärischen Luft vorhanden ist. Auch unter der Luftpumpe ist ihre Fortexistenz möglich, wenn der nöthige Betrag Sauerstoff zugeführt wird.

Untersalpetersäure. — F. Herrmann (Petersb. med. Zeitschr. 1872 No. 6 p. 499) theilt eine im Obuchoff'schen Hospital beobachtete und unter den Erscheinungen des Lungenoedems und secundären Sopors in 26 Std. tödtlich verlaufene Intoxication durch Dämpfe rauchender Salpetersäure mit. Der Fall betrifft einen robusten Arbeiter in einer Neusilberfabrik, welcher beim Umfüllen von rauchender Salpetersäure aus einem beim Transport zerbrochenen Ballon etwa 20 Min. lang den entweichenden Untersalpetersäuredämpfen exponirt war. Die Section wies hochgradiges Lungenoedem und starke Hyperämie des Gehirns nach.

7. Phosphor.

Die Casuistik der *acuten Phosphorvergiftung* ist während des Jahres 1872 eine verhältnissmässig wenig zahlreiche. Wir heben aus derselben zunächst einen von Biermer (Correspondbl. der Schweizer Aerzte 10 p. 269) beobachteten Fall von tödtlicher Selbstvergiftung eines 22jährigen Mädchens mit den Köpfchen einer Schachtel Zündhölzchen hervor, in welchem während der ersten Tage der Vergiftung ausser mässigen Schmerzen im Epigastrium keine erheblichen Symptome sich zeigten, am dritten Tage Spuren von Leucin und beträchtliche Mengen von Milchsäuren im Harn auftraten, der am Tage darauf auch Gallenfarbstoff enthielt. Von da ab trat Icterus zugleich mit heftigen Schmerzen in der Magen- und Lebergegend und in der rechten Schulter ein, und nachdem am fünften Tage Sopor und Delirien sich hinzugesellt hatten, erfolgte am 6. der Tod. Grosses Interesse gewährt in diesem Falle der Leichenbefund, indem das Duodenum völlig intact und mit galligem Inhalte gefüllt war, in dem Ductus choledochus und hepaticus kein schleimiger Inhalt sich fand, während die Gallenblase eine kleine Menge Schleim enthielt und die nicht vergrösserte Leber inselweise Heerde von fettiger Degeneration darbot. Der Grund des Icterus kann also in diesem Falle nicht im Zwölffingerdarm oder dem Gallengange, sondern muss in der Leber selbst gesucht werden.

Durch die eingeschlagene Therapie bemerkenswerth ist ein Fall von Macevan (Glasgow med. Journ. May. p. 407). Derselbe betrifft ein 22jähriges Mädchen, welches den Inhalt einer Schachtel Phosphor-

paste (*Rothand Ringeisens patent vermin destroying paste*) verschluckte und danach sofort die heftigsten Schmerzen in der Magengegend bekam und in einen bewusstlosen Zustand verfiel, in welchem ihr aus Mund und Nase im Dunkeln leuchtende Dämpfe entstiegen. Der 1/2 Std. nach der Vergiftung hinzugerufene Arzt führte sofort die Magenpumpe ein und es gelang ihm, indem er Oel als Lösungsmittel für Phosphor zum Auswaschen des Magens benutzte, das Gift aus letzterem zu entfernen, so dass die Vergiftete bald zum Bewusstsein zurückkehrte. Die anfangs noch zurückbleibenden Schmerzen im Magen verloren sich im Verlaufe von 14 Tagen vollständig. In diesem Falle war die eingeführte Giftmenge nicht zu bestimmen, da die übrigen vorgefundenen Schachteln mit der in Rede stehenden Paste unter einander in Bezug auf das Gewicht des Inhalts stark differirten; doch muss die Dosis eine verhältnissmässig grosse gewesen sein, da in einer dieser Schachteln sich circa 30 Gran Phosphor befanden. Letzterer war in der Paste nur sehr grob vertheilt und fand sich in einer Schachtel sogar in 10 Gran schweres Stück.

Aus Dänemark berichtet Drachmann (Ugesk. f. Läger. R. 3. Bd. 13. p. 321) einen Fall acuter Phosphorvergiftung, der nach 4 Tagen letal endete; einzelne der gewöhnlichen Kennzeichen (Icterus) fehlten, und die Diagnose wurde erst nach dem Tode festgestellt. Bei der Section wurden von den characteristischen Symptomen nur Ecchymosen der Pleura und Infarcte der Lungen vermisst. Die chemische Untersuchung der Leber und der Faeces gab ein negatives Resultat.

In einem von Jäderholm (Hygiea. Dec. Svenska Läk. Sälls. Handl. p. 303) mitgetheiltem Falle von Phosphorvergiftung wurden dagegen bei der Section nicht nur Ecchymosen, sondern auch Fettleber und fettige Degeneration anderer Organe vollständig vermisst, was offenbar mit dem äussert rapiden Verlaufe dieses Falles, welcher in 9 Stunden tödtlich endete, in Zusammenhang steht. Von Interesse für den chemischen Nachweis der Phosphorvergiftung ist Jäderholms Fall dadurch, dass von dem benutzten Phosphor ein grosser Theil im Dickdarm sich fand und dass der characteristische Geruch des Phosphors bei der Section sich nicht mit derselben Evidenz geltend machte, wie an den aus der Leiche genommenen und einige Stunden hingestellten Darmparthien, offenbar in Folge davon, dass bei der Section stärker riechende Gase den Geruch des Phosphors verdeckten. Jäderholm macht darauf aufmerksam, dass das Verdecken des Geruches durch fötide Gase auch bei anderen Stoffen mit characteristischem Geruche, z. B. bei Blausäure vorkomme, wo dann auch einige Stunden später nach Beseitigung der übrigen Gase die Möglichkeit der Diagnose sich ergebe.

Der antidotarische Werth des Terpenthinöls bei Phosphorvergiftung wird durch eine Beobachtung von Géry (Gaz. hebdom. de méd. et de chir. 2. p. 25) in auffälliger Weise klar gestellt. Derselbe behandelte eine Selbstvergiftung mit dem Köpfchen von

zwei Schachteln Zündhölzer, welche die betreffende Pat. zum Theil in seiner Gegenwart zu sich nahm, mit sofort dargereichten 30 Gm. nicht rectificirten Terpenthinöls und traten danach überhaupt gar keine Erscheinungen der Vergiftung ein. Leider vermissen wir Angaben über die Zahl der Zündhölzchen und über die Menge des ingerirten Phosphors, welche genau zu kennen gerade in diesem Falle von grosser Bedeutung sein würde.

Dass übrigens auch die rationellste Behandlung bei Phosphorismus acutus, wenn sie wegen äusserer Umstände zu spät bewerkstelligt werden kann, das Leben zu retten ausser Stande ist, beweist ein von F. Herrmann (Petersb. med. Zeitsch. 1872. No. 6. p. 499) berichteter Fall von Vergiftung mit den Köpfchen von 190 Zündhölzchen. Der Thatbestand der Vergiftung wurde erst nach 8 Std. aufgeklärt, nachdem bereits heftige Schmerzen und Erbrechen wiederholt aufgetreten waren und konnten das nun sofort gereichte Brechmittel aus Kupfervitriol und die einige Stunden später angewendete Mixtur aus 3 Drachmen Terpenthinöl weder das Auftreten von Icterus noch den Tod abwenden, welcher am 7. Tage der Vergiftung erfolgte. Der fragliche Fall ist auch insofern bemerkenswerth, dass neben den Zündhölzchen noch eine Quantität Quecksilber aus einem zerbrochenen Thermometer genommen wurde, welches natürlich auf den Verlauf der Intoxication keinen Einfluss hatte.

Vergiftung durch gasförmige Producte unvollständiger Verbrennung von Phosphorzündhölzchen. — F. Herrmann (Petersb. med. Ztschr. 1872. 6. p, 499) gibt Mittheilungen über eine Reihe in Petersburg vorgekommener Vergiftungen, wo 22 Mann der Feuerwehr, beim Brande eines Ladens mit Zündhölzchen, stundenlang den daselbst sich entwickelnden Dämpfen ausgesetzt gewesen waren; alle hatten mehr oder weniger in Folge dessen gelitten, 9 so bedeutend, dass sie dem Obuchoff'schen Hospitale übergeben wurden und 4 davon starben. In Bezug auf die Entstehung der Vergiftung stellte sich heraus, dass nicht alle Abtheilungen der bei dem betreffenden Brande in einer ca. 7 Schritt langen Bude mit nur 1 Fenster und 1 Thür nach der Strasse, sondern nur diejenige Abtheilung der Löschmannschaft erkrankte, welche nach Löschung der Flammen mit der Beseitigung der glimmenden Trümmer beschäftigt war und welche sich 5 Stunden lang den unvollständigen Verbrennungsproducten aussetzen musste, während die vorher 2 Stunden mit Löschen der offenen Flammen beschäftigten Feuerwehrleute verschont blieben. In wie fern dabei ausser dem Phosphor noch andere Substanzen, welche gleichzeitig mit verbrannten und scharfe Gase lieferten, betheiligt waren, ist nicht gesagt, noch mit Sicherheit zu constatiren, und da leider eine mikroskopische Untersuchung der Leichentheile nicht gemacht ist, die Symptome das Gepräge einer Brustaffection tragen, Lebervergrösserung und Verfettung aber bei den Sectionen nicht constatirt ist, sind wir zweifelhaft, ob die Fälle überhaupt zum Phosphorismus gehören. Einigermassen dafür spricht

der Umstand, dass die Krankheit bei Allen in eigenthümlicher Weise debütirte. Unmittelbar nach der Vergiftung fühlten sie sich unwohl und klagten über Kopfweh und Uebelkeit. Beide Erscheinungen schwanden aber ohne medicinischen Eingriff, schon des andern Tages glaubten die Betheiligten sich gesund, konnten die Wache beziehen und ihre gewöhnliche Thätigkeit fortsetzen, erst am 3. Tage fühlten sie sich ernstlich krank, und erst am 4. und 5. nach der Vergiftung kamen sie ins Hospital. Die Symptome bei den Patienten, wo die Intoxication letal verlief, waren hochgradige Dyspnoe, Druck und Angstgefühl, denen sich später Erscheinungen von Hirndepression zugesellten Bei der Section fand sich Pneumonie und Lungenödem, sowie starke Hirnhyperämie, und zwar um so intensiver, je ausgesprochener das Coma bei Lebzeiten war. Gastrische Störungen fanden sich nicht, ebenso keine Krämpfe. Bei mehreren Kranken bestand Retentio urinae. Der Tod erfolgte in 7—9 Tagen.

Das Leiden der im Hospitale behandelten und genesenen Feuerwehrleute beschränkte sich auf Symptome einfacher capillärer Bronchitis, auf Dyspnoë, Schmerz, Druck in der Brust, feuchten Husten mit mehr oder weniger schleimigem, selbst blutigem Auswurfe. Die Auscultation zeigte weit verbreitete sonore, pfeifende und schleimige Geräusche, stellenweise scharfes vesiculäres Athmen, seltener subcrepitirendes, nach Husten oder stärkerer Inspiration verschwindendes Rasseln. Das Fieber war mässig. Die Zahl der Inspirationen überstieg in keinem Falle 38. Die Medication bestand in expectorirenden Mitteln, die Genesung erfolgte in 9 bis 14 Tagen.

Chronische Phosphorvergiftung. — Ein Fall von Phosphornekrose wird von A. Smith (Norsk Magaz. f. Lägevid. III. 2. p. 555) mitgetheilt. Ein 17jähriger Mensch begann vor 6 Jahren in einer Zündholzfabrik zu arbeiten und war in den ersten $3^1/_2$ Jahren gesund, als er in einem luftigeren Raum arbeitete, später aber kam er in einen andern, wo der Dampf ihn genirte. Gleichzeitig wurde ein Zahn cariös und im Mai 1871 ausgezogen. Hierauf schwoll die Partie des Unterkiefers an der linken Seite und bildeten sich Fisteln. Im Oct. 1871 kam Pat. in Smith's Behandlung; er war äusserst emaciirt, sah aus wie ein Greis, die ganze linke Wange bildete eine gleich abgerundete, bläulich gefärbte Geschwulst. Der Boden der Mundhöhle war infiltrirt, die Zähne auf der linken Seite fehlend, das Zahnfleisch geschwollen, mehrere Fisteln, welche zu dem entblössten Knochen führten, es wurde etwas osteophytische Neubildung unter dem Periost gefühlt. Bei zwei Operationen, welche mit einmonatlichem Zwischenraume vorgenommen wurden, wurde die ganze linke Hälfte des nekrotisirenden Kiefers und die rechte Hälfte des Corpus entfernt. Nach 7 Monaten bildete sich eine Art von neuem Unterkiefer, bestehend aus einem kleinen knochenharten Corpus von 2,5 Cm. Dicke und Höhe; gleichfalls schien ein neugebildeter Ramus ascendens und neugebildetes Kiefergelenk zu existiren,

welches deutliche Bewegung zeigte. Smith giebt an, dass er die Operation in diesem Falle etwas früher, als Regel ist, ausführte, indem sich noch keine vollständige Capsula sequestralis gebildet hatte, da der schwächliche Zustand des Patienten zu raschem Eingriff aufforderte.

Ein nach der Methode von Thiersch in der Göttinger Klinik behandelter Fall und zwei Fälle von Phosphornekrose, wo Sequester sich spontan abstiessen, finden sich in der Dissertation von Ohlemann (Lit.-Vzchn. 5) beschrieben.

8. Arsenik.

Zur Casuistik der *acuten Arsenikvergiftung* liefert uns Schweden mehrere interessante Beiträge. Der auffallendste darunter betrifft eine von C. Edling (Hygiea, Febr. p. 80) mitgetheilte tödtliche Vergiftung eines 25j. Frauenzimmers, dem ein im Abtreiben der Leibesfrucht wohlerfahrenes Individuum arsenige Säure in Form weisser Körner in den Uterus eingeblasen hatte. Es trat danach heftige, in 2 Tagen letale Erkrankung ein; doch sind die Symptome nur ungenau bekannt geworden. Die chemische Untersuchung wies im Uterus Arsenik nach, dagegen nicht im Magen.

In einem anderen von P. A. Lewin (ebendas. p. 82) berichteten Falle handelte es sich um die Vergiftung dreier Knechte, welchen ein Schäfer eine Salbe gegen Krätze verordnet hatte, welche „mercurium“ (die in Schweden gebräuchliche Bezeichnung fur Arsenik) enthielt. Die Erscheinungen waren Erythem und blasenartige Erhebung der Epidermis mit nachfolgender Eiterung und Geschwürbildung, Fieber, Appetitverlust und Muskelschwäche. Bei zweien erfolgte die Genesung in 6 resp. 12 Tagen; bei dem dritten bildete sich ein typhöser Zustand und später vollständige Ataxie der Beine aus, die erst unter Behandlung mit Electricität und Wassercur in Verlauf von 4—5 Monaten beseitigt wurde.

Zur Casuistik der subacuten Arsenvergiftung bringt Malmsten (Svenska Läkaresällsk. Förh. May p. 145. 184) zwei interessante Beiträge, denen Berghman (ibid. p. 148) einen dritten angeschlossen hat.

Im ersten Falle Malmstens handelt es sich um einen 26jährigen Knecht, der zuerst nach einer Tanzerei Lungenentzündung bekam und dadurch bettlägerig wurde, dann aber nach der Beendigung dieser Affection Lähmung der Beine mit ausgesprochener Verminderung des Gefühls in den Füssen und Händen, namentlich in den Fingern, bekam, so dass ihm die Haut an denselben hart und wie verbrannt vorkam und dass feinere Gegenstände, die er halten wollte, seinen Händen oft entschlüpften. Die Verminderung der Sensibilität betraf in geringerem Masse auch Vorderarm und Unterschenkel, nicht aber Oberarm und Oberschenkel. Pat. wurde zuerst 3 Wochen in seiner Heimat, dann 13 Monate im Lazareth zu Hammerby behandelt und besserte

sich unter Anwendung von Bädern und Faradisation sein Zustand sehr erheblich, doch blieb er noch drei Monate arbeitsunfähig und konnte erst nach einer Wassercur seine Geschäfte wieder versehen. Drei Jahre später (Januar 1873) wurde er nach einer Erkältung von Erbrechen, Schmerzen im Epigastrium und Diarrhoe befallen, welche 3—4 Tage lang mehrere Male auftraten, und 6 Wochen später wiederholten sich dieselben Erscheinungen und warfen ihn 6 Tage lang auf das Krankenlager. In der Reconvalescenz stellte sich wiederum Gefühl von Taubsein in den Füssen und Fingerspitzen, neben zeitweise auftretenden reissenden Schmerzen in den Füssen und eine gewisse Schlaffheit in den Fussgelenken und Steifigkeit in den Knien ein, ohne dass jedoch eine eigentliche Parese der Unterextremität zu Stande kam. Bei der Aufnahme im Serafimer Lazareth zu Stockholm wurde bei Faradisation bedeutende Verminderung der musculären Contraction an der Fusssohle, der Innenseite der Hände und den Fingern constatirt, unbedeutende am Unterschenkel und Vorderarm, im Uebrigen keine besondere Veränderung. Auch im Serafimer Lazareth gelang es, unter Anwendung des constanten Stromes und Jodkalium in 6 Wochen die Erscheinungen zu beseitigen, zugleich aber auch die Ursachen der räthselhaften Erkrankungen zu ermitteln. Auf die directe Frage, ob er in irgend welcher Weise mit Arsenik in Berührung gekommen sei, erklärte er, von einem Stadtknechte in der Nachbarschaft „merculjan“ (populäre Bezeichnung für Arsenik) erhalten zu haben, um dieses den Pferden zu geben, damit sie fett und schön würden, auch selbst bei Unwohlsein ein grünes „merkuljan“ genommen zu haben, wonach er das Brechen u. s. w. bekommen habe. Es ist nicht unmöglich, dass der Pat. ebenfalls, um fett und schön zu werden, von dem für seine Pferde bestimmten Arsenik nahm, da er ein doppeltes Liebesverhältniss hatte und die Erscheinungen jedesmal nach dem Tanzvergnügen auftraten, wo er mit seinen Geliebten zusammenkam.

Aehnlich ist der Fall von Berghman, wo ein älterer Mann sich von einem Mädchen verleiten liess, gegen eine Angina, die ihn befallen hatte, „etwas Weisses“ einzunehmen, wovon er ein ziemlich grosses Stück zu sich nahm. Es entstand danach sofort Erbrechen und Diarrhoe in heftiger Weise und drei Monate später stellte sich Ameisenkriechen in Händen und Füssen, Zittern und Schwäche der Extremitäten ein, welche nach 8wöchentlicher Behandlung mit Jodkalium, Bädern und Electricität verschwanden.

Der zweite Fall von Malmsten gehört zum Arsenicismus chronicus durch arsenikhaltige Tapeten. Er betrifft einen 9 Monate lang kranken jungen Mann, welcher anfangs an einem gastrischen Fieber gelitten hatte, dann an allen Extremitäten paralytisch wurde, wofür Malmsten die Ursache in chronischer Arsenikvergiftung suchte, bedingt durch eine im Zimmer des Kranken befindliche sehr arsenikreiche Tapete, welche jedoch bereits mit einer andern überklebt war.

Zu den Vergiftungen mit Arsen (Arsensäure) gehört endlich noch der folgende von Jäderholm (Hygica, p. 323) mitgetheilte Fall von Intoxication mit *arsenhaltigem Anilinroth.* In Malmoe erkrankten in der Nacht des 26. Januar plötzlich nach einer gemeinsamen Abendmahlzeit alle Mitglieder einer Familie, Mann, Frau und 3 Kinder mit Kopfschmerz, Erbrechen und starken Magenschmerzen, wonach bei den am heftigsten Ergriffenen ein Zustand von Collaps sich einstellte. Alle 3 Kinder starben; das jüngste einjährige schon am 27.; das andere, 4 Jahre und 10 Monat alte in der Nacht zwischen dem 28. und 29. und das dritte, dessen Alter nicht angegeben war, erst am 1. Februar; die Eltern genasen, wenngleich langsam. Die Untersuchung erwies, dass die Hausfrau Wollgarn in einer Kasserolle färbte, worin sie dann ohne vorherige Reinigung derselben Kartoffeln kochte, welche einen Theil der unglücklichen Mahlzeit ausmachten. Die Schalen dieser Kartoffeln wurden von Anilinroth roth gefärbt gefunden und die Kartoffeln enthielten Arsenik, ebenso das von der Frau gefärbte Wollgarn; eine untersuchte Probe der Farbe zeigte beinah 6 pCt. Arseniksäure. Die chemische Untersuchung constatirte Arsenik, aber kein Anilin in allen 3 Leichen und das Gutachten des Obducenten Dr. Falck lautete auf Arsenikvergiftung.

Zu den Vergiftungen mit Arsenik liefert Grossbritannien einen tödtlich verlaufenen Fall, wo die 35jährige Frau eines Pfarrers in der Nähe von Antrim aus Versehen statt Cremor tartari einen halben Theelöffel voll arseniger Säure nahm, welche in dem Schubfache sich befunden hatte. (Pharm. Journ. and Transact. Jan. p. 537).

John Morley (Brit. med. Journ. Jan. 25. p. 88) beobachtete in einem Orte Saxton, unweit Barton-on-Humber, eine interessante Suite von Arsenikvergiftungen. Von 17 Personen, welche an einem Leichenschmause Theil nahmen, erkrankten auf einmal 15 an Uebelkeit, Unbequemlichkeit im Epigastrium und intensiven Schmerzen im Rücken. Es waren alle Personen, welche Pudding genossen hatten, während zwei, welche verschont blieben, dem Verschmähen dieses Gerichtes ihr Gesundbleiben verdankten. Sowohl im Pudding selbst als in dem Reismehl, woraus er bereitet war, als auch in dem Aufbewahrungsgefässe für dieses Reismehl wurde Arsenik nachgewiesen. Bei den Erkrankten legten sich die Beschwerden auf Anwendung eines Brechmittels aus Zinkvitriol, kehrten aber nach einiger Zeit wieder, auch traten Frostschauer hinzu, welche unter Anwendung von Wärme beseitigt wurden. Diese scheint überhaupt günstig gewirkt zu haben, da sämmtliche Patienten, auch ein dreijähriges Kind, das anfangs Gesicht, Sprache und Bewusstsein verloren hatte, genasen. Manche der Erkrankten konnten schon nach einigen Stunden nach Hause reiten; bei den meisten dauerten indessen die schlimmsten Symptome etwa 12 Stunden. Bei Allen war anfangs Röthung der Bindehaut vorhanden, die aber am Tage nach der Vergiftung einem ebenfalls bald verschwindenden gelblichen Colorit Platz machte.

Eine Kranke litt am 3. Tage nach der Vergiftung an intensivem Hautjucken, wie wenn sie von 1000 Flöhen zerstochen würde. Am 2. Tage litten mehrere Vergiftete an Sehstörung, so dass sie nicht lesen oder nähen konnten, ausserdem an Scotomen in Gestalt leuchtender Punkte, welche sich vor- und rückwärts bewegten.

Von geringerer Ausdehnung ist die Casuistik der Arsenikvergiftung in andern Ländern. Aus Frankreich berichtet Hébert (Mouvement méd. 47. p. 633) über das Auftreten von leichten Intoxicationserscheinungen bei einem kleinen Kinde nach der Darreichung einer kleinen Dosis von *Bismuthum subnitricum*, welches bei der chemischen Analyse sich als stark arsenhaltig herausstellte. Bei den enormen Dosen, welche man neuerdings von dem genannten Arzneimittel zu verordnen pflegt, ist in der That ein Arsenikgehalt desselben nicht ungefährlich. Die Anschauung des Apothekers, welcher das Präparat geliefert hatte, dass er mehr zu thun habe, als seine Medicamente auf ihre Güte zu prüfen, ist im höchsten Grade naiv und beklagenswerth.

Martineau (Union méd. 45. p. 558) beschreibt einen unter choleraähnlichen Erscheinungen verlaufenen Fall von Arsenicismus acutus, bei welchem bei Lebzeiten zwar das Vorhandensein einer Vergiftung vermuthet, aber wegen Läugnens des Patienten, welcher Arbeiter in einem Droguengeschäfte war, nicht als Diagnose gestellt wurde. Die in der Leiche vorgefundenen Läsionen im Darmcanal und fettigen Degenerationen verschiedener Organe, so wie die bei der chemischen Analyse aus dem Darminhalte und einem Stück Leber erhaltenen Arsenspiegel, klärten den Fall auf, dessen Natur man übrigens unseres Erachtens schon bei Lebzeiten hätte erkennen können, wenn man nicht seltsamer Weise die chemische Untersuchung der Dejectionen verabsäumt hätte.

Ludwig Leiner macht Mittheilungen über einen Arsenikvergiftungsfall, welcher vor dem Schwurgerichtshofe zu Constanz verhandelt wurde (Archiv d. Pharmacie Jan. p. 49), ohne dass er jedoch Einzelheiten über die eigentlich toxicologischen Facta ergiebt. Leiner hatte kleine weisse Körnchen in einem Glase und in Papierschnitzeln, ferner Apfelmuss, Abtrittbestandtheile, Theile eines Schweinemagens und eine irdene Kachel zu untersuchen. Mit Ausnahme der letzteren wurde überall das Vorhandensein von arseniger Säure mittelst des Marsh'schen Apparates constatirt. In dem schon in Fäulniss übergegangenen Schweinemagen fand sich neben arseniger Säure auch Schwefelarsenik, entsprechend einer im Magengrunde zusammengeballten Portion Schleimhaut, welche sich durch ihre stärkere gelbliche Farbe auszeichnete. Leiner gedenkt am Schlusse seiner Arbeit der schön resultirten mikroskopischen Sublimate und Verdunstungskryställchen bei vielen ihm vorgekommenen forensischen Untersuchungen der verschiedensten Art und meint, dass die mikrochemische Diagnostik, deren er sich in dem fraglichen Falle in Bezug auf die Arsenspiegel mit Erfolg bediente, von grösster Wichtigkeit für die Erkennung der Gifte sei.

Arsenwasserstoff. — Trost in Aachen (Vierteljahrschr. für ger. Med. H. 4 p. 269) berichtet eine interessante Vergiftung von 9 Personen durch Arsenwasserstoffgas, wovon drei Fälle tödtlich verliefen. Dieselbe kam auf der Bleihütte Binsfelderhammer bei Stolberg in der Nähe von Aachen durch Einführung einer neuen Methode zur Gewinnung des Silbers aus dem silberhaltigen Blei vor. Diese bestand darin, dass die Bleimasse mit Zink versetzt und dabei über ihren Schmelzpunkt erhitzt wurde, (wobei das im Blei enthaltene Silber sich mit dem Zink zu einer Legirung verbindet und beim Erkalten als Zinkschaum auf der Oberfläche sich ausscheidet) und dass die dabei resultirende Silberlegirung nach Concentration mit Salzsäure zuerst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt wurde (wobei unlösliches Chlorsilber und lösliches Chlorzink entstehen). Bei der letzten Procedur, welche mit mehreren Centnern Silberzink ausgeführt wurde, entwickelte sich in Folge des Arsengehaltes der verwendeten Materialien (die Salzsäure enthielt z. B. 0,027 % Arsen) Arsenwasserstoff in so grosser, am Knoblauchgeruch deutlich zu erkennender Menge, dass sämmtliche bei der Operation beschäftigten Personen erkrankten. Bei einzelnen traten die Symptome schon am 1. Tage, bei allen bis zum 2. Tage ein und waren bei allen 9 Arbeitern im Wesentlichen dieselben. Die ersten Symptome waren Schwindel, Aufstossen, Brechneigung und süsser Geschmack, wozu einige Zeit später ungeheure Abgeschlagenheit und Oppression der Lunge, sowie ein eigenthümliches gelbes Aussehen hinzutrat; dann folgte mehrtägige Haematurie und bei ausserordentlicher Abgeschlagenheit Neigung zum Schlaf; in den meisten Fällen dauerte die Wiederherstellung mehrere Monate, nachdem nach dem Verschwinden des Icterus und der Schlafsucht pappiger Geschmack, Kopfschmerz, schmerzhaftes Ziehen in den Gliedern, Durst u. s. w. noch längere Zeit angehalten hatten. Auch in dem Stuhlgang kam Blut vor. In den Fällen mit ungünstigem Ausgange nahm der Sopor zu und trat der Tod am 2. 3. und 8 Tage nach der Intoxication ein. Auch mehrere andere in der Nähe des Kessels arbeitende Personen klagten stundenlang über Kopfschmerzen und Uebelkeit. Bei der Section fand sich eigenthümliche, schmutzig-grüngelbe Färbung der Schleimhaut der Zunge, des Schlundes, des Kehlkopfes und der Luftröhre, gelbliche Färbung der äusseren Haut des Auges, Gehirns, der Leber und sämmtlicher Schleimhäute, schmutzig dunkelrothe Färbung des Blutes, starke Hyperämie und derbe Consistenz der Nieren, endlich Knoblauchgeruch der bei der Obduction beim Umdrehen der Leiche aus dem Munde fliessenden Massen. In letzterem sowohl im Magen, Blut, Nieren, Lungen, Luftröhre, Herz gelang der Nachweis von Arsenik.

Für die *Erklärung der chronischen Arsenikvergiftung* durch grüne Tapeten liefern Versuche von H. Fleck (Ztschr. f. Biologie VIII. H. 3) werthvolle Aufschlüsse, insofern daraus sich ergiebt, dass wirklich *Arsenwasserstoff* in der Luft von Zimmern sich entwickeln kann, welche mit derartigen Tapeten bekleidet sind.

Bekanntlich enthält das Schweinfurter Grün des Handels stets freie arsenige Säure. Schliesst man letztere oder Schweinfurter Grün mit Leim oder Kleister unter Glasglocken ein und analysirt die Luft unter der Glasglocke nach einiger Zeit, so enthält sie ein Gas, welches im Marsh'schen Apparate Arsenspiegel liefert und sich gegen Silberlösung wie Arsenwasserstoff verhält. Werden die Arsenikalien ohne organische Stoffe eingeschlossen, so entsteht kein Arsenwasserstoff. Interessant ist, dass bei Fleck's Versuchen der arsenikhaltige Kleister sich stets mit Schimmel überzog, wobei gleichzeitig Reduction der arsenigen Säure stattfand. Bei Anwendung von Schweinfurtergrün änderte sich dessen Farbe nicht und scheint die Zersetzung daher vorzugsweise die beigemengte arsenige Säure zu betreffen.

Ueber *arsenhaltige Kleidungsstücke und gefärbte Papiere* berichtet F. B. (nach Pharm. Centralhalle 23 p. 199), dass ein ihm übergebener braungefärbter mit grünen Punkten bedruckter Wollenstoff, der an den Stellen, wo er mit der Haut in Berührung kam, heftige Entzündung bewirkt hatte, viel mehr Kupfer und Arsen enthielt, als dem Gewichte der grünen Farbe entsprach, so dass das Zeug mit diesen Substanzen gebeizt zu sein schien. In einem anderen Falle wurde ein junges Mädchen ohnmächtig, während sie ein grünes Musselinkleid mit einem sog. Kohleneisen plättete und fand sich dieses Kleid mit arsenigsaurem Kupferoxyd förmlich beschwert.

Das in den Apotheken benutzte grüne Tecturenpapier, welches unter dem Namen *Anilinpapier* verkauft wird, ist nach F. B. nicht mit Anilingrün, sondern mit Schweinfurter Grün bepinselt. Die rothen und blauen Anilinpapiere sind dagegen arsenfrei.

Schon im Jahre 1871 machte H. Vohl (Russ. pharm. Ztschr. 24. 1872) auf den Arsengehalt gewisser Papiersorten des Handels aufmerksam. Es handelt sich um die sehr viel benutzten hell- und dunkelrothen Briefpapiersorten, die am Lichte ziemlich schnell erblassen, übrigens wohl vorzugsweise nur deshalb gefärbt sind, um die schlechte Qualität des Papiers zu verdecken. Zur Färbung dienen die arsenikalischen Fuchsinfarbenrückstande und der Arsengehalt ergibt sich leicht im Marsh'schen Apparate.

Arsengehalt grüner Briefcouverts. — Den von Vogel (N. Repert. f. Pharm. H. 3 p. 166) nachgewiesenen Arsengehalt grüner Briefcouverts hat K. Bernhart (ibid. H. 7. p. 398) quantitativ bestimmt und gefunden, dass ein Couvert 0,076—0,077 Gm. Arsenik enthält, eine Menge, deren gesundheitsgefährliche Wirkung auf der Hand liegt.

Färbung von Wurst mit Anilinfarben. In Jena kam nach E. Reichardt (Arch. für Pharm. Juni p. 514) ein Fall vor, wo eine ganze Eamilie durch den Genuss einer mit Fuchsin gefärbten Wurst erkrankte. Reichardt macht auf ein sehr einfaches Unterscheidungsmittel von Wurst mit natürlicher (Blut-) Farbe und Anilinfarbe aufmerksam, dass ungefärbte Wurst gar keinen Farbstoff in Alkohol abgibt, während sich Fuchsin sehr leicht darin löst.

In dem Verhalten des Natron und Kali, welches das Fuchsin entfärbt, ist vielleicht ein Anhaltspunkt für quantitative Bestimmung des Fuchsins gefunden. In einer Untersuchung einer so gefärbten Wurst konnte Arsengehalt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Auch aus Berlin (Med. Centralztg. 103) wird eine Vergiftung durch Braunschweiger Cervelatwurst, welche mit Anilinroth gefärbt war, gemeldet, wobei die Symptome in heftiger Uebelkeit bestanden.

Verkauf von Arsenik zum Conserviren von Leichnamen in Stockholm. In wahrhaft colossaler Weise hat sich der Consum von arseniger Säure zum Zwecke der Conservation von Leichnamen in der Hauptstadt des schwedischen Reiches gestaltet. Dieselbe wird bekanntlich in der Weise angewendet, dass man sie in Wasser gelöst oder mehr oder minder fein vertheilt in die hauptsächlichsten grösseren Arterien einspritzt. Nach einer von Edling in der Gesellschaft der Schwedischen Aerzte zu Stockholm mitgetheilten officiellen Angabe wurden im Jahre 1872 zu dem angegebenen Zwecke in den Stockholmer Apotheken nicht weniger als 30,546 Gm. oder 71 Pfd. weisser Arsenik verkauft. Hiervon entfallen auf den Gebrauch in der Anatomie 3500 Grm. Zieht man diese von der Gesammtsumme ab, so bleiben 27,046 Gm. oder 63 Pfd. für den Privatgebrauch. Die Summe der einbalsamirten Leichen betrug nach der Zahl der Requisitionen zu schliessen 110 und kamen somit auf jeden Leichnam 278 Gm., eine Quantität, welche viel zu gross ist, wenn man bedenkt, dass die Conservirung der Leichen in der Regel nur 8 bis 14 Tage beabsichtigt wird. Es steht zu besorgen, dass, wenn man in dieser Weise fortfährt, jährlich über 1/2 Ctr. arsenige Säure in den Grund der Stockholmer Kirchhöfe zu versenken, im Laufe einiger Decennien das ganze Erdreich, die Wege zwischen den einzelnen Gräbern eingeschlossen, mit Arsenik derartig durchtränkt sind, dass derselbe bei chemischen Analysen des Erdreiches in bemerkenswerther Weise sich geltend macht. Es würde dann ganz unmöglich sein, in gerichtlich-medicinischen Fällen, wo es sich um den Nachweis von Arsen in einer schon längerer Zeit begraben gewesenen Leiche handelt, zur Sicherheit über den Thatbestand zu gelangen. In Frankreich ist das in Rede stehende Verfahren zum Conserviren der Leichname schon seit vielen Jahren gesetzlich verboten.

9. Gold.

Mayençon und Bergeret (Lyon méd. 1. p. 7) haben über die Elimination des Goldes bei Menschen und Thieren Versuche angestellt, welche die langsame Elimination der Verbindungen dieses Metalls darthuen. Bei drei Personen, welche Chlorgoldnatrium längere Zeit hindurch in steigenden Dosen bis zur Tagesgabe von 1 Dgm. bekamen, misslang der Nachweis vollständig,

obschon das in Anwendung gezogene electrolytische Verfahren das Metall noch in einer Verdünnung von 1:275,000 erkennen liess. Bei Kaninchen, denen 6 Cgm. Chlorgold in die Schenkelmuskeln injicirt wurde, wurde das Gold in Nieren und Nierensecret am dritten Tage nachgewiesen, dagegen nicht in der im Erweichungszustande befindlichen Leber. Der Nachweis in den Nieren misslang dagegen vollständig bei einem 4 Stunden nach der Injection getödteten Thiere. Bei Verfütterung von 8 Cgm. an Kaninchen gab am Tage nach der Darreichung die Analyse sowohl in Bezug auf die Nieren als auch auf Leber, Blut und die Wandungen der Eingeweide ein negatives Resultat.

10. Silber.

Giftige Wirkung der Silberverbindungen bei Thieren. — Rouget (Arch. de physiol. norm et pathol. Juibl. p. 333) hat an den verschiedensten Thierclassen, Insecten, Crustaceen, Fischen, Amphibien, Vögeln und Säugethieren Versuche über die Wirkung der Silbersalze in toxischen Dosen angestellt, wobei er es vermied, das Gift direct ins Blut einzuführen und dasselbe entweder subcutan injicirte, oder (bei Froschlarven, Fröschen, und Fischen) die ganze Körperoberfläche oder einen Theil derselben mit den Lösungen in Contact brachte. Es wurden bei diesen Versuchen theils wässrige Lösungen von Silbersalpeter, theils solche von Chlorsilber oder Silbernitrat in unterschwefligsaurem Natron angewendet. Als Resultat dieser Versuche ist zunächst hervorzuheben, dass ein blitzschnelles Ende, wie es von andern Forschern z. B. von Rabuteau und Mourier nach Injection von Silbersalzlösung in die Venen beobachtet wurde, nach subcutaner Anwendung niemals vorkam und dass die Dosis von 0,2 Gm., welche Hunde bei directer Einbringung in das Blut nach R. und M. in 20—30 Min. tödtet, hypodermatisch keinerlei Vergiftungserscheinungen hervorrief. Bei Hunden und Katzen waren die ersten Symptome der Wirkung stets ein oder zweimaliges Erbrechen und flüssige Defäcation, worauf einige Minuten später die bei den übrigen Versuchsthieren ohne diese Vorläufer eintretenden Störungen der Bewegung und der Respiration folgten. Die ersteren äusserten sich durch Mattigkeit und Paralyse, bei niedern Thieren auch frühzeitig durch tetanische Krämpfe, während bei höheren Thieren clonische Krämpfe eintraten, die aber erst nach dem Aufhören der Respiration sich manifestirten. Auffallend war bei vielen Thieren das Eintreten von grosser Rigidität der Muskeln und zwar auch da, wo unterschwefligsaures Silberoxyd subcutan injicirt war, wie sich denn auch der Rigor mortis bei sämmtlichen Versuchsthieren sehr frühzeitig einstellte. Die Respiration wurde bei Fröschen frühzeitig aufgehoben und auch bei Warmblütern rasch beeinträchtigt; die Lungen fanden sich bei den meisten Thieren retrahirt. Nur bei Hunden und ausgewachsenen Katzen fanden sich Hyperämie und Oedem der Lungen

und schaumige Flüssigkeit in den Bronchien. Die electrische Reizbarkeit der Muskeln und die Reflexerregbarkeit überdauerten stets die Respiration und ebenso pulsirte das Herz noch längere Zeit fort, bei den meisten Säugethieren noch 1—4 Min., bei jungen Katzen selbst noch eine Stunde, bei Kaltblütern noch 2—3 Std. Das Blut der vergifteten Thiere war bei Lebzeiten derselben stets vollkommen normal.

Auf Grund dieser Versuchsresultate schliesst Rouget, dass die Silbersalze primär auf die Bewegungscentra und Athemcentra wirken, wobei er besonders die Contraction der Lungen, welche auch bei Lebzeiten bei Fröschen sich zu erkennen gibt, betont und die bei Fleischfressern beobachteten Respirationsstörungen mit asthmatischen Beschwerden parallelisirt. Das bei letzteren beobachtete Lungenödem glaubt Rouget von einer Lähmung der den Vagusursprüngen wahrscheinlich naheliegendem Ursprunge des Lungensympathicus ableiten zu müssen, nicht aber aus einer Alteration des Blutes, die er vollständig negirt, da er die von Rabuteau und Mourier im Blute eines mit Silbersalz getödteten Hundes gefundenen und von diesen als Chlorsilber angesehenen cubischen und in Ammoniak löslichen Krystalle als Harmatokrystallin betrachtet und auf cadaveröse Zersetzung bezieht. Ebenso läugnet er mit guten Gründen eine besondere Wirkung der Silbersalze auf das Herz, dessen spätes Absterben auch bei solchen Thieren sich geltend machte, deren Musculatur schon bei Lebzeiten einen hohen Grad von Rigidität zeigte. Letztere hält Rouget für die Folge einer directen Action des Silbers auf die Muskeln, während er den frühzeitigen Rigor mortis von der Ueberanstrengung der Muskeln durch die bei Lebzeiten bestehenden Krämpfe herleitet. Die Convulsionen erscheinen bei Warmblütern offenbar von eingetretener Asphyxie abhängig, während ihr frühzeitiger Eintritt und ihre dem Strychnintetanus analoge Form bei Batrachiern und verwandten Thieren es wahrscheinlich machen, dass den Silbersalzen auch eine besondere Wirkung auf das Rückenmark zukommt.

Chronische Silbervergiftung. — Huet (Journ. de l'anat. et de physiol. 4. p. 408) machte den Versuch, die unter dem Namen der Argyrie bekannte Affection bei Ratten künstlich zu erzeugen, welche täglich mit ihrem Futter Silbernitrat erhielten, das von ihnen ohne Beeinträchtigung der Gesundheit monatelang, von zweien der 4 Versuchsthiere sogar über ein Jahr, in täglichen Gaben von 1—6 Mgm. ertragen wurde. In der That wurde eine Ablagerung von Silbermetall in Körnchenform in verschiedenen Organen erzeugt, aber nicht, wie es ja bei Menschen Regel ist an der Körperoberfläche; vielmehr war die Haut sowohl an behaarten als an unbehaarten Körperstellen sammt Talg- und Schweissdrüsen, ebenso wie die Haarbälge völlig frei von jeder Silberablagerung. Dieselbe beschränkte sich vielmehr in auffallender Weise auf das Duodenum und das zu demselben gehörige Mesenterium, auf die retroperitonealen Lymphdrüsen, Leber, Milz und Nieren. Alle

übrigen Körpertheile, namentlich das Pankreas, das Gehirn und seine Häute, die Plexus choroidei, der Ductus thoracicus, die Knochen und Knorpel, endlich auch die weissen Blutkörperchen waren silberfrei. In dem durch seine schwarze Färbung von den übrigen normal gefärbten Mesenterien scharf begränzten Mesenterium des Duodenums war besonders der fettreiche Theil afficirt und entsprachen die Ablagerungen deutlich dem Verlaufe der Gefässe, indem sie sich besonders reichlich an Stellen zeigten, wo Verästelungen der Gefässe sich fanden. Im Duodenum waren besonders die Darmzotten an ihren freien Rändern schwarz gefärbt; auch im Zwölffingerdarm contrastirte die schiefergraue Färbung sehr gegen das normale Colorit im Magen und in den untern Theilen des Dünndarms. In den Lymphdrüsen waren nur die Alveolen, nicht der Inhalt verfärbt, wenn die Thiere nur einige Monate Silber bekommen hatten, während bei fortgesetzter Darreichung das ganze Gewebe schwarz gefärbt erschien und zwar am dunkelsten in der an die Kapsel gränzenden Drüsenschicht. In der Leber entsprach die Ablagerung den Verästelungen der Gefässe, auch die von der Pfortader zur Lebervene gehenden Capillaren waren nicht frei davon. Am stärksten war die Ablagerung in der Milz, vielleicht, wie Huet vermuthet, in Folge eigenthümlicher Verhältnisse der Circulation bei den Ratten, durch welche diesem Organe das Silbersalz direct zugeführt wird. Möglicherweise liegt darin auch der Grund für die nach dem bisherigen Befunde beim Menschen überraschende geringe Betheiligung der Nieren, in welchen nur die Malpighi'schen Knäuel und die Papillen Verfärbung zeigten, die noch dazu nicht schwarz oder schiefergrau, sondern gelbbraun war, auch in den Knäueln nicht auf Körnchenablagerung, sondern auf diffuser Imbibition beruhte, übrigens aber, wie durch chemische Reaction nachgewiesen wurde, von Silber herrührte.

11. Quecksilber.

Nachweis des Quecksilbers in organischen Flüssigkeiten. — Mayençon und Bergeret (Journ. de l'anat. et de la physiol. Janv. et Févr. p. 81, Lyon méd. 2. p. 82. 3. p. 164) empfehlen zum Nachweise von Quecksilber in thierischen Flüssigkeiten das electrolytische Verfahren in folgender Art: Man bringt in die zu prüfende, mit reiner Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Flüssigkeit einen mit einem Platindrahte zusammengelötheten eisernen Nagel und belässt diesen in derselben 15—30 Min., trocknet ihn dann durch Bewegen in der Luft und bringt den Platindraht, nachdem man ihn einige Zeit der Einwirkung von Chlordämpfen ausgesetzt hat und nachdem das Chlor, welches daran haftete, durch wiederholtes Schwenken in der Luft entfernt worden ist, auf ein Stück vorher mit wässriger Jodkaliumlösung befeuchtetes und feuchtes Stück von ungeleimtem Papier. War Quecksilber in der Flüssigkeit vorhanden, so schlägt sich

dieses auf den Platindraht nieder und wird dann durch die Chlordämpfe in Quecksilberchlorid verwandelt, welches an der Stelle, wo es mit dem Jodkaliumpapier in Berührung kommt, eine ziegelrothe Färbung erzeugt, die von Quecksilberjodid herrührt und bei stärkerer Befeuchtung des Papiers wieder verschwindet, indem sich Jodkalium-Jodquecksilber bildet. Man kann auf diese Weise Quecksilber in Lösungen von 1 : 100,000—130,000 nachweisen und ist einer zeitraubenden Analyse überhoben, da die nothwendigen Manipulationen nur wenige Minuten dauern. Statt des Eisens ein Zinkelelement anzuwenden, ist unstatthaft, da das käufliche Zink Blei enthält, welches in die Lösung mit übergeht und ebenfalls auf dem Platindraht niedergeschlagen wird, in Folge wovon bei der angegebenen Behandlungsweise ein gelber Fleck von Jodblei auf dem Jodkaliumpapier sich bildet, welcher den rothen Jodquecksilberfleck zu verdecken im Stande ist und sich ebenfalls in grösseren Mengen von Jodkalium wieder auflöst. Aus demselben Grunde darf auch zur Ansäuerung der Flüssigkeiten nur chemischreine, völlig bleifreie Schwefelsäure benutzt werden. Der Platindraht muss, ehe er auf das Papier gebracht wird, vollkommen durch Schwenken vom Chlor befreit werden und trocken sein, weil sonst das Chlor aus dem Jodkaliumpapier Jod frei macht, wodurch ein brauner Fleck entsteht, der zwar bald verschwindet, aber doch im Anfange die Reaction zu trüben im Stande ist. Bevor der Platindraht den Chlordämpfen ausgesetzt wird, die man am einfachsten durch Einwirken von Salzsäure auf Braunstein entwickelt, muss derselbe durch Abwaschen mit destillirtem Wasser von der anhaftenden Säure befreit werden. Das Trocknen darf selbstverständlich nicht durch Abwischen geschehen, weil damit ja der Quecksilberüberzug entfernt würde.

Elimination des Quecksilbers. — Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens des electrolytischen Nachweises haben Mayençon und Bergeret (a. a. O.) Studien über die Ausscheidung des Quecksilbers gemacht, theils an Kranken, welche innerlich Sublimat erhielten, oder mit grauer Salbe eingerieben wurden, theils an Kaninchen und theilweise auch an sich selber. Die dabei erhaltenen Resultate stehen mit den im vorigen Jahresberichte erwähnten von Byasson insofern nicht im Einklang, als der Nachweis mi Speichel, selbst bei bestehender Salivation nicht deutlich gelang. Dagegen gab der Harn in allen Fällen positiven Quecksilbernachweis, und zwar bei innerer Darreichung von 1 Cgm. nach der ersten Dosis innerhalb der ersten 24 Stunden nach dem Einnehmen, jedoch nicht am zweiten Tage; bei 10—12tägiger Darreichung der nämlichen Menge Sublimat noch 2—5 Tage nach dem Aussetzen des Medicaments; bei Inunction mit grauer Salbe selbst noch am 6 Tage nach der letzten Einreibung. Auch in der Milch einer Amme, welcher wegen Leberentzündung graue Quecksilbersalbe eingerieben war, wurde das Metall in erheblicher Menge nachgewiesen. Aus den von einem der Verf. unternommenen Selbstversuchen, wobei 9 Tage hindurch Sublimat und darauf

4 Tage Jodkalium genommen wurde, schliessen sie in Hinsicht auf die Wirkung des Quecksilberchlorids, dass dasselbe in den ersten Tagen gut tolerirt wird und sogar den Appetit reizt, aber nach mehrtägigem Gebrauche Hyperämie der Nieren erzeugt, woraus Abstossung des Epithels, vermehrte Production von Schleim und Sedimentbildung im Harn resultirt, dass es eine ähnliche Fluxion der Leber mit vermehrter Absonderung von Galle und der Mundschleimhaut mit Metallgeschmack, Brennen im Munde und Anschwellung der Speicheldrüsen herbeiführt. Die reichlichste Abscheidung durch die Nieren fand in den ersten 6 Std. nach dem Einnehmen statt, daneben trat das Metall auch in den Excrementen auf und schien ein gewisser Gegensatz zwischen Darm und Nieren bezüglich der Elimination zu bestehen, wenigstens war zu der Zeit, wo die Elimination durch den Darm am grössten war, die Ausscheidung durch die Nieren am kleinsten. Letztere hielt auch noch einige Tage nach Beendigung der Zufuhr an und wurde durch Jodkalium wieder hervorgerufen, als sie cessirt hatte; in dieser Zeit fand sich das Metall besonders in der Urina sanguinis. Am meisten Quecksilber schien das Harnsediment zu enthalten.

Bei Thieren constatirten M. und B. nach Subcutaninjection von Sublimat das Metall in sämmtlichen Organen, am meisten jedoch in Leber und Nieren. Die Elimination dnrch die Nieren liess sich bei Anwendung nichttödtlicher Gaben noch nach 4 Tagen nachweisen.

Verwandlungen des Calomels im Organismus. — Ueber die Veränderungen, welche das Calomel im Organismus erleidet, hat Bellini (Lo Sperimentale. Giugno. p. 634) Versuche angestellt, in denen er das Quecksilberchlorür mit den im Tractus vorkommenden Substanzen bei Körperwärme 6—8 Stunden in Contact brachte, und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

In den leeren Magen eingeführt, wird Calomel zum kleineren Theil im Magen in eine lösliche Verbindung verwandelt. Im Magen geschieht dies theilweise durch die dort vorhandenen Chloralkalien, wodurch ein Doppelsalz von Chlorquecksilber und Chlornatrium resp. Chlorammonium sich bildet, theils durch die dort vorhandene Milchsäure, welche eine geringe Menge von Quecksilberlactat erzeugt. Im Dünndarm wirken die kohlensauren Alkalien des Darmsaftes ein, welche, indem sie sich mit dem freigewordenen Chlor verbinden, wiederum zur Bildung der erwähnten Doppelsalze Veranlassung geben. Im Dickdarme setzt sich bei Säuglingen die Umwandlung des Calomels in eine lösliche Verbindung weiter fort, während bei Erwachsenen das im Dickdarm vorhandene Schwefelwasserstoffgas sowohl das Quecksilberchlorür als die aus demselben entstandenen löslichen Verbindungen in Schwefelquecksilber umwandelt.

Während der Verdauung eingeführt, verwandelt sich das Calomel im Magen, sobald sich in demselben Proteïnverbindungen finden in metallisches Quecksilber und eine lösliche Quecksilber-

verbindung. Finden sich im Magen ausschliesslich Amylaceen oder leimhaltige Substanzen, so verhält sich das Calomel genau so wie bei Einführung in den leeren Magen.

Bellini spricht die Ansicht aus, dass eine Verzögerung der Wirkung des Calomels hauptsächlich auf zweierlei Weise zu Stande komme, einmal dadurch, dass im Magen und in den oberen Partien des Darmes sich Schwefelwasserstoff finde und zweitens in Folge der Anwesenheit eine grössere Menge von Chloralkalien. Ersteres kommt vor in Folge von Einführung von sogenannten Schwefelwässern oder von Schwefel während der Verdauungszeit oder in Folge perverser Verdauungsprocesse im Verlaufe acuter und chronischer Magen- und Dünndarmkatarrhe und führt natürlicher Weise zur Bildung von Quecksilbersulfür, welches zwar nach Bellini's Versuchen unter Beihülfe von Chloralkalien, Milchsäure und selbst Salzsäure in eine lösliche Quecksilberverbindung übergeführt wird, deren Bildung jedoch bei Anwesenheit grösserer Mengen von Schwefelwasserstoff nicht zu Stande kommt. Eine grössere Menge von Chloralkalien hindert nach Bellini die Einwirkung kohlensaurer Alkalien auf das Calomel und erfolgt im Dünndarm in Folge davon die Bildung einer Sauerstoffverbindung des Quecksilbers, welche durch die Einwirkung der Alkalicarbonate entsteht, in viel geringerem Masse. Auf die Gegenwart einer grösseren Menge von Chloralkalien im Darmsafte bei Erwachsenen führt Bellini die klinische Thatsache zurück, dass bei Säuglingen die Purgirwirkung des Quecksilberchlorürs stärker und rascher hervortritt als bei Kindern in vorgerücktem Alter, und bei letzteren wiederum prompter als bei Erwachsenen. Von andern Substanzen wirkt dagegen nach Bellini Magnesia und kohlensaure Magnesia fördernd auf die Calomelwirkung, indem dieselben ähnliche chemische Veränderungen wie die Alkalicarbonate hervorrufen, auch Milch scheint die Bildung eines löslichen Quecksilbersalzes zu befördern. Gummi, Chocolade, Aloë einerseits und Opium andererseits sind ohne Einfluss auf die chemischen Veränderungen im Darm. Organische Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure haben zwar auf das Calomel für sich oder im Gemenge mit Chlorkalium keine die Lösung fördernde Wirkung, können sich aber mit dem im Dünndarm gebildeten Oxyde zu einer leicht löslichen Verbindung vereinigen und auf diese Weise bei gleichzeitiger Darreichung mit Calomel Intoxicationserscheinungen hervorrufen. Bromkalium und Jodkalium bilden dagegen mit Quecksilberchlorür rasch eine leicht lösliche Verbindung und wirkt ein solches Gemenge auf Kaninchen stark toxisch. Auch unterschwefligsaure Alkalien führen das Calomel in Lösung über und können wahrscheinlich bei leerem Magen mit Calomel zusammen verabreicht giftig wirken. Bei Kaninchen, wo der Magen stets gefüllt ist, treten solche toxische Fffecte nicht danach ein, weil, wie Bellini meint, unter diesen Umständen die Hyposulfite zersetzt werden und in Folge von Abscheidung von

Schwefel und nachheriger Bildung von Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber entsteht.

Die Thatsache, dass Sublimat weniger leicht Speichelfluss erzeugt als Calomel, erklärt Bellini so, dass beim Sublimat unter Einwirkung der Alkalicarbonate des Darmsaftes keine Chlorwasserstoffsäure frei werde, mit welcher sich die Alkalien zu Chlorür verbänden, so dass also die Bildung eines löslichen Doppelsalzes nicht zu Stande käme, und dass ferner das Sublimat in den Geweben sich fixire und erst allmälig unter dem Einflusse der Chloralkalien des zuströmenden Blutes in Lösung gebracht werde, während das aus dem Calomel entstandene Doppelchlorür ohne Weiteres in grösserer Menge in die circulirende Blutmasse gelange.

Die bei dem gleichzeitigen Gebrauche von Calomel und Ammoniakverbindungen beobachteten Intoxicationen sind nach Bellini die Folge davon, dass die Bildung eines Doppelsalzes weit leichter als unter Einwirkung anderer Alkalien erfolgt.

Im weiteren Verfolge seiner Arbeit verbreitet sich Bellini über die Absorption des Calomels bei anderen Applicationsweisen. Sowohl auf Schleimhäuten (Mundschleimhaut, Augenbindehaut) als auf Geschwürsflächen als im Unterhautbindegewebe wird Calomel unter dem Einflusse der Chloralkalien zur Lösung gebracht. Die nach Subcutaninjection von Calomel entstehenden Abscesse, welche Bellini theilweise als Folge mechanischer Reizung, theilweise aus einer irritirenden Wirkung des Doppelchlorürs hervorgegangen ansieht, enthalten, wenn sie spät geöffnet werden, kein Calomel mehr, wohl aber ein lösliches Quecksilbersalz.

Durch Thierversuche constatirte Bellini, dass, wenn man Thieren Jodkalium oder Bromkalium innerlich darreicht und auf die Augenbindehaut oder auf eine Vesicatorwunde Calomel bringt, Farbenveränderung am letzteren eintritt und sehr heftige Entzündung erfolgt. Es entspricht dies ja bekanntlich der klinischen Erfahrung beim Menschen vollständig. Werden unterschwefligsaure Alkalien innerlich gegeben und wird gleichzeitig Calomel äusserlich applicirt, so erfolgt, wenn Calomel auf eine eiternde Fläche gebracht ist, rasch Schwarzfärbung, nach Bellini deshalb, weil die Hyposulfite im alten Eiter eine Spaltung durch gebildete Säuren erfahren (warum nicht durch den Schwefelwasserstoff des zersetzten Eiters?). Wird beim Gebrauche der Hyposulfite das Calomel subcutan injicirt, so tritt die Schwarzfärbung nicht ein, vielmehr wirken die unterschwefligsauren Verbindungen ausschliesslich fördernd auf die Lösung des Quecksilberchlorürs.

Vergiftung mit Sublimat. Ein von Ollivier (Arch. de physiol. norm. et pathol. 5, p. 547) beobachteter Fall von Sublimatvergiftung, welcher eine alte Frau betrifft, die eine zur Vertreibung von Morpionen bestimmte Sublimatlösung, im Ganzen 1,12 Gm. Quecksilberchlorid innerlich nahm, zeichnet sich symptomatologisch durch das im Anfange der Vergiftung wahrgenommene Sinken der Temperatur und durch die im Verlauf der Af-

fection auftretende Albuminurie aus. Letztere dauerte mehrere Tage und war, wie die gleichzeitig im Harn nachgewiesenen Fibrincylinder und Epithelien der Harncanälchen beweisen, der Ausdruck einer durch das Gift hervorgerufenen Nierenentzündung. Blutkörperchen fanden sich im Harne nicht, im Uebrigen verlief der Fall unter den gewöhnlichen Erscheinungen, aber ohne Speichelfluss unter Behandlung mit Eiweisswasser günstig.

Speichelfluss nach minimalen Mengen von Quecksilberpräparaten. — Das Auftreten von intensiver Entzündung der Mundschleimhaut in Verbindung mit Ptyalismus nach sehr geringen Mengen von Mercurialien wird von verschiedenen Seiten berichtet. In einem Falle von Kums (Ann. de la Soc. de méd. d'Anvers p. 188) waren es 4 Cgm. Sublimat, welche binnen 30 Std. genommen bei einem an rheumatischer Bauchfellentzündung leidenden robusten Manne hochgradige Entzündung des Zahnfleisches und Speichelfluss bedingten; bei früheren Anfällen desselben Leidens hatte Patient 2 Cgm. Quecksilberchlorid wiederholt genommen, ohne dadurch in ähnlicher Weise afficirt zu werden. In den übrigen Fällen handelt es sich um Quecksilberchlorür. Cheadle (Brit. med. Journ. Jan. 25, p. 89) theilt eine derartige Beobachtung mit, wo eine Frau 5—6 Std. nach dem Einnehmen einer einzigen Gabe von 5 Gran Calomel heftiges Erbrechen und Durchfall, welcher letzterer bis zum folgenden Tage anhielt, bekam; gleichzeitig entwickelte sich Anschwellung im Munde und Halse, Oppression der Brust und Ptyalismus, der unter dem Gebrauche von Kali chloricum sich bald besserte. Erwähnung verdient übrigens, dass die betreffende Kranke mehrere Tage vor und auch am Tage des Einnehmens eine Mischung von Kalium jodatum und K. bromatum 3 Mal täglich wegen bestehender Epilepsie einnahm, welche beiden Salze vielleicht chemisch ändernd auf einen Theil des Calomels wirkten, das dadurch möglicher Weise in Quecksilberjodid und Quecksilberbromid, deren intensiv ätzende Wirkung bekannt ist, übergeführt wurde. Die Patientin hatte früher Blue pills ohne Schaden genommen.

Verschiedene hierher gehörige Fälle berichtet Farqharson (Brit. med. Journ. Jan. 25, p. 89): Bei einer Dame, welche bei ihrem Aufenthalte in tropischen Ländern starke Calomeldosen wiederholt genommen hatte, bestand eine solche Intoleranz gegen das Mittel, dass sie auf die Darreichung von abführenden Pillen, welche 3 Gran Calomel enthielten, mehrere Wochen an Stomatitis mercurialis und allgemeiner Körperschwäche zu leiden hatte. Auch die Tochter dieser Frau, welche ebenfalls in den Tropen gewesen war, hatte dieselbe Intoleranz gegen das Lieblingsmittel der britischen Aerzte. Farqharson betont ausserdem, dass ein Schwächezustand des Körpers, namentlich, wenn durch mangelhafte Ernährung hervorgerufen, die entfernten Wirkungen der Mercurialien bedeutend steigert. So wurde der Grund des bei zwei Patienten im Coldstream Guards Hospital nach 2 resp. 3 Calomel-Dampfbädern, deren jedes 20 Gran enthielt, beobachtete

Auftreten von Ptyalismus darin erkannt, dass dieselben mehrere Tage vor der Cur äussert knappe Diät bekommen hatten. Dass Hungercuren beim Gebrauche der Mercurialien ein frühzeitigeres Eintreten von Speichelfluss bedingen, ist übrigens ein den Hospitalärzten längst bekanntes Factum.

Einen Fall von *mercurieller* Lähmung theilt A. W. Foot (Dublin Quart. Journ. Sept. p. 189) mit. Derselbe betraf einen Hirten, welcher *rothe Präcipitatsalbe* bei 3 Stück Rindvieh mit der blossen Hand eingerieben und später die Hand nur in kaltes Wasser getaucht hatte. Schon am folgenden Tage zeigte sich Kriebeln und Verlust des Gefühls und der Kraft in der beim Einreiben benutzten Hand, welche nach mehrwöchentlicher erfolgloser Anwendung subcutaner Strychnininjection rasch unter Gebrauch der Inductionselectricität bei gleichzeitiger Darreichung von Jodkalium zum normalen Zustande zurückgeführt wurde.

Dieselbe Behandlungsweise hatte auch in einem andern von Foot beschriebenen Falle, welcher bezüglich der Diagnose Schwierigkeiten darbietet, sehr günstigen Erfolg. Es handelt sich um einen Decorationsmaler, der viel mit Zinnober, aber auch, wenn schon in geringem Masse, mit Bleifarben zu thun hatte und bei welchem sich, nachdem er eine Nacht in einem frisch gemalten Zimmer geschlafen hatte, mehrere epileptiforme Anfälle einstellten, nach deren Aufhören sich Tremor der linken Körperhälfte mit Schmerzen und Verlust der Sensibilität entwickelte. Die mit dem Tremor gleichzeitig einhergehende Paralyse, deren plötzliches Auftreten allerdings mehr für Quecksilbervergiftung als für Bleiintoxication spricht, konnte mit Sicherheit auf erstere nicht bezogen werden, weil Salivation fehlte. Das Zahnfleisch zeigte einen blauen Saum und blutete leicht. Foot theilt bei dieser Gelegenheit auch zwei Fälle von Mercurialtremor bei Spiegelbelegern mit, welche indess ein besonderes Interesse nicht gewähren.

Ammoniak als Prophylacticum der Quecksilbervergiftung. — J. Meyer (Compt. rend. LXXVI, p. 648) erklärt die Ammoniakdämpfe für das beste Prophylacticum gegen chronische Quecksilbervergiftung, deren Auftreten in Werkstätten, wo sich Quecksilberdämpfe entwickeln, man dadurch verhindern kann, dass man allabendlich eine genügende Menge flüssiges Ammoniak auf den Fussboden ausgiesst. M. kam im Jahre 1868 durch Zufall zu dieser Erfahrung und hat seit jener Zeit nicht einzigen Arbeiter von den Wirkungen der Quecksilbervergiftung befallen sehen, während vor dieser Periode die Folgen immer ganz ersichtlich waren. Eine Erklärung für die Wirkung der Ammoniakdämpfe gibt M. nicht.

11. Kupfer.

Kupfergehalt in Trinkwasser. — Nach E. Reichardt (Arch. f. Pharmac. Juni. p. 513) ist bei Anwendung kupferner Röhrenleitungen das betreffende Wasser stets kupferhaltig. Eine

solche Leitung mit Kupferröhren enthielt im Jahre 1859, kurze Zeit nach der Einrichtung, Wasser, welches auf 1 Million Th. 7,2 Th. Kupfer angab, im Jahre 1872 wurden in Wasser aus gleicher Leitung und in gleicher Menge 0,8 Th. Kupfer nachgewiesen. Bei dem Waschen mit Seife färbte dieses Wasser die letztere sichtbar grünlich.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd. — Ueber die physiologische Wirkung des neutralen essigsauren Kupferoxyds hat Köck (Litvz. 13; auch abgedruckt im N. Repert. f. Pharm. H. 7 p. 401) Versuche an Tauben und Kaninchen angestellt, auf Grund deren er über die entfernte Wirkung des fraglichen Salzes folgende Sätze aufstellt:

1) Das neutrale essigsaure Kupfer ergreift sicher die abdominellen Ganglien des Sympathicus und Vagus, Magen und Darm, Leber und Milz sind dabei afficirt; daher heftiger Durst, Uebelkeit, Appetitlosigkeit, Abmagerung, Brechwürgen und wirkliches Erbrechen, Bauchschmerzen, Kolik, Durchfall; unterdrückte Gallenbereitung, Gallenstase bis zur Cirrhose der Leber, Icterus.

2) Auf Herz und Lungen wirkt es in der Weise, dass der linke Herzmuskel nach längerer Einwirkung des Giftes hypertrophisch wird, jedoch in mässigem Grunde; mit ihm werden auch die Nieren ergriffen, daher schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit Spuren von Eiweiss im Harne, Unterdrückung der Harnsecretion; in dieser Beziehung ist Cuprum verwandt mit Arsenik und Aurum, während Phosphor Eiweiss im Urin durch Stauung vom rechten Herzen ausmacht. — Aus dem Sections-Befunde der Lungen, die nur mässig hyperämisch, oft ganz normal waren, lässt sich auf eine specifische Wirkung nicht schliessen; die Erscheinungen von Schwerathmigkeit, Engbrüstigkeit, Athemversetzung bis zur Erstickung, Luftschnappen, Athemkrämpfe, frequentes, hörbares Athmen müssen als Wirkung auf die Innervation von Seiten des Kupfers betrachtet werden.

3) Die Hauptwirkung des Giftes ist aber gewiss das Ergriffenwerden der motorischen Nerven: Krämpfe der Glieder, mit der Nachwirkung der Schwäche, Erschlaffung und Lähmung derselben und des ganzen Körpers; auch Krämpfe im Unterleibe, in den Bauchmuskeln. Auf das Gehirn scheint es keinen Einfluss zu haben, wenigstens nicht in allen Fällen, sicher jedoch auf das Rückenmark und seine Häute, welche in den Sectionen theilweise verändert gefunden wurde; in letzterer Beziehung ist es verwandt mit Stramonium, Atropin, Argentum nitricum, aber ganz entgegengesetzt dem Arsenik, der die sensitiven Nerven ergreift.

Vergiftung durch Grünspan beim Rauchen. A. Baader (Schweiz. Corresp.-Bl. 1) beschreibt einen unter Colken und grünem Erbrechen mit nachfolgendem Ikterus verlaufenden Fall von Vergiftung durch das Rauchen aus einer kurzen Pfeiffe, in welcher das zerbrochene Holzrohr durch eine kupferne Patronenhülse, in welcher sich reichlich Grünspan gebildet hatte, ersetzt war.

12. Blei.

Zur *Aetiologie der Bleivergiftung* sind im Laufe des Jahres 1873 mehrere bemerkenswerthe Fälle vorgekommen. Bekanntlich sind die Gefahren der bleihaltigen Glasur von Töpfen und anderem Kochgeschirr in der letzten Zeit, u. A. von Buchner für minder bedeutend erklärt worden, als man früher annahm. Das unter besonderen Umständen dadurch Vergiftungen vorkommen können, lehrt eine Beobachtung von Schoenbrod (Bayr. ärztl. Intelligenzbl. 20 p. 291), nach welcher zwei erwachsene Geschwister an Koliken und Neuralgien, Verstopfung und Blasentenesmus, in Folge des Genusses von Essig erkrankten, welcher 10 Wochen lang in einem glasirtem Kruge gestanden hatte, der erst ausser Gebrauch gesetzt wurde, als der Essig einen süssen und zusammenziehenden Geschmack angenommen hatte, welcher offenbar von Bleizucker herrührte. Im Ganzen wurden 5 Maass dieses Essig consumirt, dessen Bleigehalt ein beträchtlicher sein musste, da Schönbrod durch neunstündiges Stehenlassen von einem Schoppen Essig in dem fraglichen Kruge, an welchem von Glasur kaum eine Spur zu entdecken war, $1^1/_2$ Gran metallisches Blei in Lösung zu bringen im Stande war.

Ein gegen wunde Brustwarzen in Paris gebräuchliches *Geheimmittel*, welches als *Eau de Md. Delacour* bezeichnet wird und im Wesentlichen eine concentrirte Bleizuckerlösung darstellt, führte zur Vergiftung eines Säuglings, welche in wenigen Tagen tödtlich endete. Bouchut (Gaz. des Hôp. 1) welcher den Fall beobachtete, der sich durch die heftigsten Kolikanfälle characterisirte, erklärt die Entstehung der Intoxication dadurch, dass die betreffende Mutter die Brustwarze in dem Verbandwasser badete und ohne sie abzuwischen dem Kinde darreichte, welches somit das Gift mit der Muttermilch einsog.

Ueber das Vorkommen von Saturnismus in Folge von Arbeiten auf *Panzerschiffen* gibt Thomas Brown (Lancet, Aug. 2 p. 146) Nachricht. Er beobachtete Bleivergiftung in zwei Reihen, welchen beiden der Anstrich der Eisenplatten zu Grunde lag.

In der ersten Reihe handelte es sich um 65 Personen, welche mit dem Anstreichen in dem sogenannten doppelten Boden, d. h. dem Raume zwischen der Schiffswand und dem Eisenpanzer beschäftigt waren. Diese Arbeit ist eine sehr beschwerliche, da die dazu verwendeten Anstreicher zur Ausführung derselben auf dem Bauche kriechen müssen und um wieder an's Tageslicht zu gelangen, weil kein Raum zum Umdrehen da ist, in derselben Weise, retrograde Bewegungen auszuführen genöthigt sind. Auch ist sie nicht ohne Gefahr für die Gesundheit, weil die Luft in dem sogenannten doppelten Boden, an dessen von der Eintrittsstelle entferntesten Partien so sauerstoffarm ist, dass ein Licht sehr rasch darin erlischt. Möglich ist es, dass bei den von

Brown beobachteten Erkrankungen, welche insgesammt erst nach mehrwöchentlicher Arbeit im double bottom vorkamen, der Einfluss der verdorbenen Luft mitgewirkt hat. Die Erscheinungen bei den Erkrankten waren gedunsenes, glanzloses Aussehen des Gesichts, grosse Schwäche und Depression, Kopfweh, Verlust des Appetits, dicker, schmutziggelber Zungenbeleg, hochrother, stark sedimentirender Urin, matter, in liegender Position langsamer, bei unbedeutenden Beschäftigungen sich beschleunigender Puls. In manchen Fällen bestand ein blauer Saum am Zahnfleische und metallischer Geschmack. Von Zeit zu Zeit zeigten sich Schmerzen im Epigastrium und in den meisten Fällen war Obstipation vorhanden, nur in länger dauernden Fällen Diarrhoe. Unter Behandlung mit einem Purgans aus Bittersalz und später mit Chinin genasen bei Aufenthalt in frischer Luft die meisten Patienten im Laufe von acht Tagen.

Die zweite Reihe von Erkrankungen, welche in viel ausgeprägterer Weise das Bild der chronischen Bleivergiftung darstellten, kam bei 25 Schiffszimmerleuten zur Beobachtung, welche den Anstrich des Kriegsschiffes Resistance zum Zwecke der Revision etwaiger Beschädigungen zu entfernen hatten. Diese Arbeit, welche technisch mit dem Namen Schälen (*scaling*) belegt wird, ist eine sehr mühsame und wird mit spitzen Hämmern ausgeführt, wobei natürlich der Staub des mennigehaltigen Anstrichs sehr leicht in Mund und Nase gelangt. Indessen beklagten die Arbeiter sich weniger über diesen Staub als über den des gleichzeitig zu entfernenden zur Verkittung benutzten bituminösen Cements, der ihnen öfters in den Mund gerieth. Auch erkrankte von allen zu der Arbeit verwendeten 75 Schiffszimmerleuten nur die angegebene Anzahl und von den Erkrankungen kam die erste nicht früher als im Anfang Mai 1873 vor, obschon das Werk des Schälens bereits Ende December 1872 begonnen hatte.

Im Allgemeinen waren die Erscheinungen denen bei der ersten Reihe geschilderten ähnlich; die Verdauung war mehr gestört, so dass bei Einzelnen der Magen keinerlei Speisen tolerirte; die Gastralgie war intensiver, auch bestanden Crampi der Muskeln, doch kam es nicht zu Paralysen. Der Bleisaum fehlte nur bei denjenigen Kranken, welche keine Vorderzähne hatten; er war in einzelnen Fällen über 1/2 Linie breit und schien mit der Intensität der Allgemeinerkrankung, nicht aber mit der Heftigkeit der Magendarmaffection in gleichem Verhältnisse zu stehen; in manchen Fällen überdauerte er die übrigen Symptome. Die Dauer der Fälle betrug stets mehrere Wochen. Was die Behandlung anbelangt, so wirkte ein Emeticum gegen die Digestionsstörungen ausserordentlich günstig; danach wurde Magnesia sulfurica in Verbindung mit etwas Schwefelsäure und Bilsenkrauttinctur oder Tinctura Belladonnae bis zum Eintritte reichlicher Entleerungen gegeben, dann nach der in England gebräuchlichen Methode zum Zwecke der Elimination des Bleies, Jodkalium oder Bromkalium angewendet. Die beiden letztgenannten Medicamente

schienen von gleich rascher Heilwirkung zu sein, obschon nach Browne's Versuchen Bromkalium fast die vierfache Menge Bleiacetat in Lösung zu halten vermag, als Jodkalium. In einzelnen milden Fällen versuchte Brown die Tinctura aromatica acida, jedoch mit minder raschem Erfolge. Die Anwendung von Scrupeldosen Alaun in einem Falle wirkte sehr ungünstig, indem sie die Leibschmerzen und die Verstopfung bedeutend steigerte.

Schliesslich erwähnen wir noch die Studien von Lewis (Med. Times and Gaz. Jan. 25 p. 84) über die Gesundheitsverhältnisse der Arbeiter in englischen Bleihütten, von welchen weniger die mit dem Rösten des Bleiglanzes beschäftigten als diejenigen leiden, welche die Abkühlung des im Fluss befindlichen Bleies behufs der Trennung des an Silber reicheren Metalles von dem silberärmeren Blei zu besorgen haben. Diese letzteren dort als Potmen bezeichneten Arbeiter leiden durchgängig an Bleikolik und ausgesprochener Bleicachexie. Ueber die sanitätspolizeilichen Maassregeln zur Sicherung der Bleihüttenarbeiter vor den Schädlichkeiten des Metalls gibt Lewis wohlgemeinte, jedoch keineswegs neue Rathschläge, bezüglich deren wir auf die Arbeit selbst hinweisen müssen.

Auf die Gefahren *bleihaltiger Schminken* für die Gesundheit von Schauspielern u. a. Personen, welche sich sehr der weissen oder rothen Schminke zu bedienen pflegen, wird aus Stockholm und Kopenhagen gleichzeitig hingewiesen. Cronquist (Svenska Läk. Süläsk. Handl. p. 52) untersuchte die in Stockholm zum Verkauf gebrachten Schminksorten und fand, dass von 17 trocknen Schminken 3 Bleiweiss als Hauptbestandtheil enthielten, 1 als untergeordneten Bestandtheil, während 1 aus salpetersaurem Wismuthoxyd und die übrigen aus Zinkoxyd, Talk und Reismehl bestanden; dass von 14 trocknen rothen Schminken 7 mit Zinnober gemengten Carmin, 3 reinen Carmin bildeten und 4 Carthaminsäure-Gemenge darstellten, ferner dass in 4 von 17 Fettschminken 13 Mal Mennige, jedoch in geringer Menge vorhanden war und dass von flüssigen Schminken eine einzige einheimische (Fru Romanis smink) schädliche Bestandtheile enthielt. Grade diese letztere aber und die pulverförmige Schminke mit Bleigehalt werden, wie Cronquist hervorhebt, weit mehr benutzt als die theuren aus Frankreich und Deutschland nach Schweden importirten, so dass z. B. am Stockholmer Theater von 70 Personen 22 Fru Romanis smink gebrauchten. Da die meiste Schminke aus den Apotheken gekauft wird, schlägt Cronquist vor, dort gesetzliche Vorschriften für Schminke einzuführen, und zwar für weisse Schminke entweder Reismehl oder die in Kopenhagen übliche Mischung von 30 Gm. Zinkweiss, 250 Gm. Weizenstärke und 3 Tropfen Rosenöl, und für rothe Schminke entweder reinen Carmin oder eine Mischung von 1 Th. Carmin und 4 Th. kohlensaure Magnesia. Poulsen in Kopenhagen (ebendas. p. 53) beobachtete bei zwei Schauspielerinnen an einem Kopenhagener Secundärtheater, welche sich mehrere Jahre lang auf der Bühne ausser dem Ge-

sichte auch Brust, Hals, Nacken und Arme zu schminken pflegten, kolikartige Zufälle, Verdauungsbeschwerden und Verstopfung, die die Patientinnen oft bettlägerig machten; die Zufälle traten nur im Winter ein, wo sie spielten, verschwanden im Sommer, wo sie sich nicht schminkten, weil nicht gespielt wurde und wurden erst völlig beseitigt, als die Diagnose auf Saturnismus gestellt war. Beide hatten gelbe Schminke aus chromsaurem Bleioxyd und weisse aus fast purem Bleiweiss gebraucht. Auch bei einem Schauspieler am Kopenhagener königlichen Theater, der neben Dyspepsie und Kolik auch Hirnerscheinungen bekam und zum Schminken ebenfalls chromsaures Bleioxyd, daneben aber auch Zinnober benutzte, scheint Saturnismus vorgelegen zu haben. Auch in Kopenhagen besteht die in Apotheken und Materialwaarenhandlungen verkaufte Schminke vorzugsweise aus Bleiweiss.

Bleigehalt rother Oblaten. C. Bernhart (N. Repert. f. Pharm. H. 7 p. 395) fand, wie Vogel mittheilt, in einer Sorte rother Oblaten, von denen das einzelne Stück 0,2 Gm. wog, durchschnittlich 9 Proc. Mennige.

In Folge solcher Oblaten kam, wie die Apotheker-Zeitung 22 p. 86 meldet, in einem kleinen Orte im Posenschen eine Vergiftung bei einem Kreisexecutor vor, der die Aufgabe hatte, alle vom Gerichte zu expedirenden Briefe mit Oblaten zu verschliessen und diese stets mit der Zunge anfeuchtete, wobei er natürlich stets ein Quantum Mennige einschluckte.

Ueber das Wesen der durch Bleivergiftung hervorgebrachten *Hirnaffectionen* gibt ein von Leidesdorf (Allg. Wien. med. Ztg. 44 p. 561) beobachteter Fall, in welchem der Tod nach wiederholten epileptischen Anfällen in comatösen Zustande erfolgte, einigen Aufschluss. Es wurde nämlich bei Lebzeiten des Patienten die Abwesenheit von Eiweiss im Urin constatirt und nach dem Tode fand sich keine Nierendegeneration, wohl aber Anämie und Oedem des Gehirns, so dass also dieKrämpfe mit Bestimmtheit nicht als urämische aufzufassen sind, sondern auf eine Erkrankung des Gehirns, in welchem auch Blei chemisch nachgewiesen wurde, zu beziehen sind. Auch im Harn wurde Blei nachgewiesen. In Bezug auf die Krankheitserscheinungen bot der Fall durch den vorhandenen Tremor und in der letzten Zeit bestehende psychische Störungen einige Analogie mit chronischer Alkoholvergiftung.

Dass übrigens Albuminium im Verlaufe chronischer Bleivergiftungen vorkommen kann, beweist ein von Gaffky (Litvzchn. Nr. 12) aus der Berliner Charité mitgetheilter Fall von Bleikolik, in welchem die Albuminurie mit Sicherheit constatirt wurde und zwar in der Weise, dass sie gleichzeitig mit den Vergiftungserscheinungen verschwand. Gaffky glaubt dieselbe abhängig von einem Ergriffensein der Unterleibsnerven und namentlich der im Splanchnicus verlaufenden Fasern des Sympathicus. Der Fall ist in aetiologischer Hinsicht interessant, weil er eine Frau betrifft, welche in einer Tapetenfabrik damit beschäftigt war, Muster

mit Bleihämmern zu bearbeiten. Ausserdem theilt **Gaffky** zwei weitere Fälle mit, wo im Verlaufe von chronischen Saturnismus ohne jede sonstige nachweisbare Veranlassung Nierenentzündung eintrat, woraus er den Schluss zieht, dass die chronische Bleivergiftung als ein prädisponirendes Moment für Nierenkrankheiten anzusehen sei.

Durch das Vorkommen von Albuminurie und Morbus Brighti, welcher neben einem pleuritischen Exsudate wahrscheinlich als Todesursache anzusehen ist, zeichnet sich auch ein von **Gombault** im Arch. de physiol. norm. et path. veröffentlichter Fall von chronischer Bleivergiftung aus, der in der Salpetrière beobachtet wurde. Derselbe betrifft eine 48jährige Frau, welche von Jugend auf als Bildercoloristin fungirte, wobei sie häufig weisse Bleifarben benutzte, und welche in Folge der übeln Gewohnheit, den Pinsel mit Speichel zu befeuchten und zwischen die Lippen zu nehmen, sich wiederholt Anfälle von Bleikolik zugezogen hatte. Als Folge dieser Gewohnheit ist auch eine an der Unterlippe wahrnehmbare punktförmige, schiefergraue Verfärbung zu betrachten, welche den in diesem Falle fehlenden Bleisaum an den Rändern gewissermassen ersetzte und, wie die spätere Analyse zeigte, aus Schwefelblei bestand. Von ihrem 40. Lebensjahre an litt die Patientin an Schwäche der oberen Extremitäten, welche ganz allmälig zunahm und in Parese überging, die namentlich die Extensoren betraf, und in der letzten Zeit des Lebens auch an der unteren Extremität sich geltend machte. Der Tod erfolgte nach mehrtägigem Coma. Das Hauptinteresse, welches an diesen Fall sich knüpft, sind die bei der Section wahrgenommenen Veränderungen der Muskulatur der Extremitäten, welche schon mit blossem Auge deutlich zu erkennen waren und sich in drei verschiedenen Formen manifestirten, die übrigens bisweilen neben einander an einem und demselben Muskel vorkamen. Einzelne Muskeln hatten nur an Umfang abgenommen, ohne sonst eine Abnormität darzubieten; andere waren von gelber oder bräunlichgelber Farbe oder ganz farblos wie Fischfleisch, dabei brüchig und atrophisch; andere endlich waren von hochrother Farbe, in ihren Dimensionen vergrössert und brettartig hart und steif. Auffallend war die Betheiligung der einzelnen Muskeln an dieser Affection, von welcher die Hypertrophie und Induration wahrscheinlich das erste Stadium darstellte, während, wie die mikroscopische Untersuchung nachwies, die gelbgefärbten Muskeln alle diejenigen Eigenschaften darboten, die sich bei der progressiven Muskelatrophie finden, bald nur Verschwinden der Querstreifung, bald körnige Degeneration und Verfettung, mit oder ohne Wucherung des interstitiellen Bindegewebes und dessen Kerne. Es fanden sich nämlich an der Oberextremität nur die von dem Ramus profundus oder muscularis des Radialnerven versorgten Muskeln an der Dorsalfläche des Vorderarms afficirt, ebenso am Oberschenkel nur die an der Hinterfläche verlaufenden Muskeln, so wie der Sartorius und der Rectus internus, am Oberschenkel die

Wadenmuskeln, welche das Stadium der Hypertrophie und Induration darboten und am Fusse der Extensor digitorum brevis. Von den Nerven, welche makroskopisch keine Veränderungen zeigten, erwiesen sich bei mikroskopischer Untersuchung die Nervenwurzeln wie das Rückenmark völlig gesund, dagegen ergab sich an peripherischen Nerven Schwinden des Myelins und Wucherung der zelligen Elemente der Nervenscheide, während andere Nerven Achsencylinder und Myelin unversehrt enthielten. Die in den Muskeln verlaufenden Nerven und Gefässe nahmen durchweg an dem atrophischen Processe Theil.

Elgnowski (Litvzchn. Nr. 11) beschreibt aus der Nervenabtheilung der Charité 5 Fälle von Bleilähmung, von denen 4 Anstreicher und Lakirer und einer einen Buchdrucker betraf. Dieselben sind ausgezeichnet durch den Umstand, dass in 3 Fällen neben den gewöhnlich ergriffenen Streckmuskeln des Vorderarms noch andere Muskeln an der Lähmung participirten. Bei 2 Patienten waren dies der Musculus deltoideus und die Muskeln des Oberschenkels, die in dem einen Falle sogar mehrere Monate vor den Extensoren des Vorderarms von der Lähmung afficirt wurden; in dem dritten Falle waren die Supinatoren ergriffen. Bei allen Patienten waren Koliken, bei einem derselben auch Arthralgie der Paralyse vorausgegangen. Das Verhalten der gelähmten Muskeln gegen Inductionsströme und constante Ströme war fast in keinem Falle gleich.

Nachweis des Bleis in organischen Flüssigkeiten. — Mayençon und Bergeret (Lyon méd. 7 p. 434) haben in ähnlicher Weise wie bei Quecksilber und Gold Elektrolyse zum Nachweise des Bleis in Secreten benutzt, nur bedienen sie sich dabei statt des Eisens eines Elements aus Aluminium und machen die Lösung mit Kali oder Natron alkalisch. Der auf dem Jodkaliumpapier in der beim Quecksilber angegebenen Weise erzeugte gelbe Fleck von Jodblei wird als solcher durch die vermittelst Schwefelwasserstoff bewirkte Schwarzfärbung erkannt. Die Anwendung eines Elements aus Eisen ist nicht zweckmässig, weil die elektrolytische Wirkung in Folge entstehender Nebenströme sehr rasch aufhört. Vermittelst des angegebenen Verfahrens kann man Blei in Verdünnungen von 1 : 150000 nachweisen.

Resorption und Elimination des Bleis. — Hierüber haben Mayençon und Bergeret (a. a. O.) mittelst des oben beschriebenen Verfahrens Untersuchungen angestellt. Bei Kaninchen, denen 45 Cgm. Bleizucker in die Muskeln injicirt wurden, fand sich weder 3 Std. noch 3 Tage nach der Injection das Blei in Leber und Nieren. Dagegen wurde es bei einer Phthisica, welche 2 Monate hindurch Bleizucker zuerst zu 1 Dgm., später zu 5 Dgm. pro die, genommen hatte und ebenso bei einem Kaninchen, das 1 Gm. mit dem Futter bekam, in reichlicher Menge in der Leber und in der Milz, aber nicht in den Nieren und in dem Blute nachgewiesen. Bei Kranken konnte es im Harn erst nach dem Einnehmen von 3,2 Gm. (in kleinen Dosen verabreicht) con-

statirt werden. Bei einem Kaninchen, welches 1 Gm. mit dem Futter erhielt und dann 4 Tage ohne Bleizucker gelassen wurde, enthielten Leber, Milz und Nieren kein Blei, wohl aber der Darminhalt. Die Fäces der Versuchsthiere gaben stets ausgeprägte Bleireaction.

14. Kobalt.

Siegen (N. Repertor. d. Pharm. H. 5 p. 308) constatirte die Giftigkeit der Kobaltverbindungen (Nitrat und Chlorür) unter Anwendung völlig arsenfreier Präparate. Frösche starben nach 1 Cgm., indem nach kurzer Zeit diastolischer Herzstillstand eintrat, der durch Vagusdurchscheidung nicht aufgehoben wurde. Kaninchen gingen nach 3 Dgm. nach einigen Stunden zu Grunde. Die Symptome bestanden in Pulsverlangsamung, Dyspnoe und Myosis, während die Reflexerregbarkeit erhalten blieb.

15. Zink.

Chronische Vergiftung durch Zinkoxyddämpfe. — Popoff (Berl. klin. Wchschr. 5) beschreibt einen in der *Botkin*'schen *Klinik* vorgekommenen Fall an Verengerung des Pylorus durch Hypertrophie der Magenwandungen in Folge chronischen Magenkartarrhes, der als Symptone chronischer Zinkvergiftung angesehen zu werden müssen scheint. Der seit 1½ Monaten an Erbrechen leidende Kranke war die zwölf letzten Jahre in einer Broncegiesserei beschäftigt. Während dieser Zeit musste er jeden Tag in einer dichten Atmosphäre von Zinkoxyddämpfen arbeiten, und obgleich er sich den Mund und die Nasenöffnungen mit einem nassen, eigens dazu angepassten Schwamme verdeckte, bemerkte er dennoch jedes Mal, sobald er nach Hause kam, an den Lippen und an den Rändern der Nasenöffnungen einen weissen Anflug von Zinkoxyd, und verspürte einen starken metallischen Geschmack. Namentlich im Winter, wo keine Ventilation bestand, befielen Pat. wiederholt heftige, peinigende Kopfschmerzen, starkes Frostgefühl, Krämpfe in den Extremitäten, besonders in den Wadenmuskeln, starke Uebelkeit, Erbrechen und nicht selten heftige Durchfälle. An diesen Anfällen litt nicht er allein, sondern auch viele andere Arbeiter, die in derselben Abtheilung der Fabirk beschäftigt waren. Bei einigen jedoch traten die Symptome seitens der Respirationsorgane in den Vordergrund, und stellten sich bei ihnen Husten, kurzer Athem, Blutspeien ein. Ungeachtet, dass der Patient vor seiner Aufnahme in die Klinik schon seit einem Monate die Werkstätte nicht mehr besuchte und in der Klinik schon ungefähr anderthalb Monate sich befand, enthielt sein Urin dennoch Zink.

16. Barium.

Eine Vergiftung durch *essigsauren Baryt* wird von Lagarde (Ann. de la Soc. méd. de Gand. Nov. 1872) mitgetheilt. Das Salz war aus Versehen statt Sulfovinate de soude in eine Purgirmixtur gekommen und traten die Erscheinungen schon nach dem Einnehmen der ersten Dosis, welche 10 Gm. betrug, ein. Dieselben bestanden in Aufstossen und Brechneigung, Verlust der willkürlichen Bewegung, Kälte der Haut mit reichlichem Schweiss, Aphonie, starker Pulsbewegung, und extremer Kleinheit derselben, frequenter, unvollkommener Respiration bei normaler Pupille und vollem Bewusstsein und führten trotz excitirender Behandlung in 12 Stunden zum Tode. Dr. Lagarde wurde nach dem Kosten der Lösung (essigsaurer Baryt und Himbeersyrup àà Gm., Aq. dest. q. s. ad solutionen), von welcher er 8 Gm. verschluckte, ernstlich krank, indem 3 Stunden nach dem Einnehmen Unbehagen und allgemeine Schwäche, Leere des Kopfes und Prickeln und Ameisenkriechen in der Oberextremität und unter der Kopf- und Gesichtshaut auftraten, während der Puls um 5 Schläge in der Minute abnahm. 8 Stunden nach dem Einnehmen bestand völlige Lähmung der Arme und Beine, dann kam es zu Erbrechen nach vorangegangener Uebelkeit, das sich in der Nacht nochmals wiederholte, und Zunahme der Muskellähmung, die auf Bauch-, Hals- und Thoraxmuskeln und schliesslich auf die Sphincteren überging. Husten, Speien und das Sprechen mehrsilbiger Wörter waren sehr beschwerlich, das Athmen mühsam, die Harn- und Kothentleerung unwillkürlich, der Puls sank auf 56, auch schien die Hauttemperatur gefallen. Starker Durst und Todesangst bestanden, aber keine Schmerzen, Bewusstsein und Sensibilität waren intact. Auf der Brust traten einige rothe Flecken auf, welche jedoch nach einigen Tagen wieder verschwanden.

17. Calcium.

Rabuteau et Ducoudray (Compt. rend. LXXVI. 6 p. 349) sind, von dem durch Rabuteau 1867 aufgestellten Gesetze ausgehend, dass die Giftigkeit der Metalle im ungekehrten Verhältnisse zu deren Atomgewichten stehe, bei der fast vollkommenen Gleichheit der Atomgewichte des Kaliums und des Calciums zu Versuchen über die Giftigkeit der Kalkverbindungen veranlasst und dabei zu dem Resultate gelangt, dass 1,5 Gm. Chlorcalcium in gleicher Weise wie 1 Gm. Chlorkalium bei directer Einspritzung in die Jugularvenen den Tod von Hunden durch Herzstillstand herbeiführen. Sie erblicken darin eine Bestätigung des Gesetzes, indem die angegebenen Mengen des Chlorkaliums und Chlorcalciums einen gleichen Gehalt an den beiden betreffenden

Metallen haben. Die Kalksalze müssen, wie die Kalisalze als Muskelgifte betrachtet werden, da Muskelstücke von einem eben getödteten Thiere, welche in Lösungen derselben getaucht werden, sich anfangs contrahiren, dann aber rasch völlig unempfindlich gegen andere Contraction veranlassende Agentien werden. Diesen Erscheinungen entsprechend geht auch dem Stillstande des Herzens nach Einspritzung von Chlorcalcium ein Stadium der Beschleunigung des Herzschlages voraus.

Bromcalcium. — Die Giftigkeit des Calciums ergibt sich auch aus Versuchen von Eulenburg und Guttmann (Arch. für Anat. u. Physiol. H. 6 p. 436) über das von Hammond als Antiepilepticum empfohlene Bromcalcium. Auch sie constatirten die schwache Wirkung dieses Salzes dem Bromkalium gegenüber. Erst 1/2 Gm. Bromcalcium subcutan injicirt tödtet einen Frosch, erst 8 Gm. ein Kaninchen. Ferner treten die Vergiftungserscheinungen trotz dieser grossen Dosen viel langsamer ein als bei den viel kleineren des Bromkaliums; 2—4 Gm. Bromkalium tödten, subcutan injicirt, ein Kaninchen schon nach 30 Minuten, 8 Gm. Bromcalcium hingegen erst nach vielen Stunden. Die Thiere sterben unter den Erscheinungen eines allmälig zunehmenden Collapsus. Ganz anders sind die Erscheinungen nach subcutaner Injection von Bromkalium: die Kaninchen sterben unter den Erscheinungen der Herzparalyse, nämlich Dyspnoe, Convulsionen, Exopthalmos, also Erstickungserscheinungen. Die Wirkung des Bromkaliums auf das Herz prävalirt bei warmblütigen Thieren so sehr, dass die Wirkung auf das Nervensystem gar nicht zur Beobachtung kommt. Das Bromcalcium hingegen wirkt auf das Herz gar nicht, sondern nur auf die Nervencentra, aber eben viel schwächer als Bromcalcium. — Genau so wie Bromcalcium wirken auch Jodcalcium und Chlorcalcium.

18. Alkalimetalle.

Kohlensaures Natron. — Lomikowsky (Berl. klin. Wochenschr. 40. p. 475) ist durch wiederholte Beobachtungen vom Eintreten von Scorbut in Folge längerer Darreichung von kohlensaurem Natron zu einer Reihe von Experimenten an Hunden veranlasst worden, denen er mehrere Wochen lang mit der Nahrung doppeltkohlensaures Natron verabreichte. Die Hunde erhielten täglich 50 bis 60 Gm., wonach sie den Appetit verloren und abmagerten, Erbrechen und Durchfall bekamen und zum Theil in 4—5 Wochen zu Grunde gingen; bei einzelnen Versuchsthieren trat auch Albuminurie ein. Bei der Section wurden eine Reihe Veränderungen constatirt, welche besonders im Darm, Milz und Nieren sich geltend machten. Die Darmschleimhaut erschien geschwellt und besonders waren die Lieberkühn'schen Drüsen und Peyer'schen Follikel vergrössert, hauptsächlich in Folge von Zunahme ihrer

lymphoiden Elemente; ebenso waren in der Milz die Malpighischen Körperchen vergrössert und vermehrt, die Leberzellen ihrer polygonalen Form beraubt und mit körnigem Inhalte erfüllt, die Harncanälchen durch massenhaftes Epithel zum Theil fast verstopft. Bei allen Thieren fand sich auch Schwellung und Lockerung des Zahnfleisches. In der Leber der eben getödteten Versuchsthiere fand sich kein Zucker, wohl aber reichlich Glykogen.

Kieselsaures Natron. — Die Wirkung des kieselsauren Natron auf Fäulnissprocesse ist von verschiedenen französischen Autoren, besonders von Rabuteau und Papillon (Compt. rend. LXXV 18 und 25 p. 1029 und 1514) und Picot (ebendas. LXXV 25, p. 1516 LXXVI 2, p. 99), auch von Champouillon (ebendas. LXXVI. 6, p. 355) erforscht. Rabuteau und Papillon constatirten das Ausbleiben der Fäulniss an defibrinirtem Ochsenblut innerhalb 8 Tagen bei Zusatz von 1—3 Proc. kieselsaurem Natron, von welchem eine concentrirte Lösung sowohl Blut- als Eiterkörperchen etwa im Laufe einer Stunde aufzulösen vermag, wie es auch Vibrionen und Bacterien auflöst. Fauler Eiter wurde durch das Mittel zu 1 Proc. hinzugesetzt, geruchlos und blieb 10 Tage unverändert, ebenso Galle und Hühnereiweiss. Senfpapier, in verdünnte Lösung von Natrum silicicum getaucht, verlor seine hautröthende Wirkung; auch beseitigte das Mittel die durch Senf bereits entstandene Dermatitis. Traubenzuckergährung wurde durch kleine Mengen desselben 8 Tage lang verzögert, trat aber dann ein, gelang es zwar nicht, die Traubenzuckergährung durch Zusatz von 3—4 Proc. des Salzes völlig zu verhindern, so trat sie doch viel später auf, und der Einfluss von Bierhefe auf Milchzucker, so wie die gewöhnliche Milchsäuregährung wurde durch 1 Proc. schon vernichtet und durch geringere Mengen stark verzögert. Die ammoniakalische und putride Gährung des Urins konnte Picot, wie Rabuteau und Papillon durch 2 Proc. aufheben, die Fäulniss von 50 Ccm. Blut durch 0,1 Gm. 4 Wochen aufhalten. Die Zuckerbildung in der Leber getödteter Thiere wird ebenfalls durch Natron silicicum aufgehoben.

Rabuteau und Papillon constatirten auch zuerst die toxischen Eigenschaften des kieselsauren Natrons durch Thierversuche, wobei 1—2 Gm. in das Blut bei Hunden injicirt, dieselben in 5 bis 10 Tagen tödten, worauf die Section Verfettung der Nieren und Abstossung des Epithels der Tubuli ergab. Genauer studirt sind die toxicologischen Verhältnisse durch Picot. Danach sterben Hunde von 6—7 Kilogm. Schwere bei Injection von 0,75 Gm. in die Venen in 24 bis 30 Stunden. Bei Kaninchen bewirken 0,25—0,75 Gm. 5—7-tägige Erkrankung mit Mangel des Appetits, Diarrhoe, Beschleunigung des Athems und Erhöhung der Temperatur um 1½—2°, bisweilen Tod, der bei innerlicher Application von 1 Gm. constant eintritt. Nach dem Tode sind Magen und Darm intensiv entzündet und die Blutkörperchen klein und gekerbt. Subcutan wirkt

schon $^1/_2$ Gm. bei Kaninchen tödlich; abgesehen von dem an der Applicationsstelle entstehenden grauweissen, harten, in 8—10 Tagen sich loslösenden Schorf sind die Erscheinungen bei Lebzeiten und post mortem die nämlichen.

Therapeutisch ist das kieselsaure Natron besonders bei Blasenkatarrh, Urethritis und Balanitis in halbprocentiger Lösung von Sée, Gontier, Picot und Champouillon verwendet, von Letzterem auch bei Ozaena, wo es aber dem übermangansauren Kali nachsteht, und bei Eiterungen von schlechter Beschaffenheit. Nach Thierversuchen von Picot ist es bei septicämischen Processen ohne Wirkung, obschon es nach Champouillon fötiden Eiter coagulirt und desodorisirt und auch angeblich die Zerstörung der die Ansteckung infectiöser Krankheiten vermittelnden Mikrophyten und Mikrozoen bedingt. Jedenfalls ist das Mittel eines Versuches bei Cystitis chronica werth.

Chlorsaures Kali. — Ferries (Pacific. med. and surg. Journ. June 1) erzählt einen Fall von Vergiftung eines 36jährigen Irländers, dessen Tod 36 Std. nach dem Einnehmen eines Esslöffels chlorsaures Kali, das derselbe aus Versehen statt Bittersalz genommen hatte, erfolgte. Die Symptome tragen allerdings den Character der Kalivergiftung und namentlich war Cyanose und Schwäche des Pulses ausgesprochen; indessen bleibt es doch zweifelhaft, ob der Tod die Folge des Giftes war, da beim Katheterisiren des Kranken eine braune schmierige Masse entleert wurde, die den Verdacht auf das Vorhandensein eines degenerativen Processes in der Blase erwecken muss. Leider ist die Section mit einer solchen Sorglosigkeit gemacht, dass wir daraus über die Todesursache eine Belehrung nicht erhalten.

Kalisalpeter. Eine in 6 Stunden tödtlich verlaufene Vergiftung mit 30 Gm. Kali nitricum beobachtete Mouton (Union méd. 28) bei einem Soldaten in Algier; es entwickelte sich danach zuerst ein Delirium furibundum, dann ein Zustand von Collapsus mit Muskelparalyse und Pupillenerweiterung. Die Section wies die Zeichen der Asphyxie nach. Im Urin und Blut wurde Salpeter nachgewiesen.

b) Organische Gifte und Arzneimittel.

a) Künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

1. Kohlenoxyd.

Ein Fall von *Vergiftung durch Leuchtgas,* welchen F. de Chaumont (Lancet. Oct. 25. p. 592) mittheilt und welcher den

Tod einer 82jähr. Frau und eines 38jähr. Mannes zur Folge hatte, während eine 30jährige Erwachsene dabei mit dem Leben davon kam, gewinnt dadurch Interesse, dass das Gas von einem 6 Fuss vor dem Wohnhause der Vergifteten und nicht sehr tief angelegten Siphon stammte, welcher, wie es scheint, in Folge starkem Frostes geborsten zu sein scheint, worauf sich das Gas durch den zwischen dem Siphon und dem Hause belegenen, aus losem Kies bestehendem Erdboden bis in die Wohnung der Vergifteten Bahn brach. Letztere hatten sich gegen 9 Uhr Abends, wo ein Geruch von Gas im Hause noch nicht sich geltend machte, in ihre in Folge dichten Verschlusses der Fenster und der Kamine durchaus der Ventilation entbehrenden Schlafgemächer begeben, welche im ersten Stock belegen und von geringen Cubikinhalte waren. Die nach vorn hinaus schlafenden Frauen erwachten um 11½ Uhr mit Uebelkeit, blieben indessen, nachdem die jüngere heftig erbrochen und danach etwas besser geworden war, im Bette liegen, wo die ältere im Schlafe gestorben zu sein scheint, während die jüngere, welche eine Stunde später aufs Neue mit heftigem Kopfweh und Suffocationsgefühl erwachte, aus dem Zimmer lief und auf der Hausflur bewusstlos zusammensank, wo sie am anderen Morgen gefunden wurde und wo die dort bestehende bessere Ventilation durch die unter der Vorder- und Hinterthür befindliche Ritze die Ursache ihrer Lebensrettung gewesen zu sein scheint. Der Gasgeruch machte sich noch 8 Tage nach dem Ereignisse in dem fraglichen Hause geltend. Die hellrothe Färbung der Ecchymosen, der Hirnsubstanz und verschiedener Schleimhäute wird noch besonders hervorgehoben.

John Hawtrey Benson (Med. Press and Circular. April 30, p. 345) beobachtete in Dublin die Vergiftung zweier Studenten in Folge der Anwendung einer Feuerkieke, welche während der Nacht in dem gemeinsamen Schlafzimmer stehen geblieben war. Auffallend ist der verschiedene Verlauf der Kohlendunstvergiftung bei beiden Patienten, von denen der eine bei Ankunft des Arztes bereits durch die Bewohner des Hauses wiederum zum fast völligen Bewustsein zurückgebracht war und nach leichtem Erbrechen wieder völlig zu sich kam, während der zweite erst nach 30—31 Stunden trotz der Anwendung von Sinapismen, Faradisation, kalten Begiessungen wieder zum vollen Bewustsein zurückkehrte und noch 9 Tage lang in einem Schwächezustande blieb, dass er das Bett nicht verlassen konnte. Der Puls war in den ersten Tagen fieberhaft (120—140), ebenso die Temperatur und Diaphorese gesteigert. Auch sind das am dritten Tage beobachtete leichte Delirium und die gleichzeitig hervortretenden Schmerzen in Füssen und Waden bemerkenswerth.

2. Aethylalkohol.

Die literarische Productivität der letzten Jahre in Hinsicht auf die *physiologische Wirkung des Alkohols* und die damit eng

im Zusammenhang stehende *therapeutische Verwendung* als fieberverminderndes Mittel ist im Jahre 1873 zwar von geringeren Umfange als in den Vorjahren, doch liegen auch jetzt wiederum vier Arbeiten vor, von Tommaso Boragine (Lo Sperimentale Aprile p. 149), James Ross (But. med. Journ. Oct. 4, p. 395), Anstie (Practitioer. Nov. Dec. p. 359, 422), Daub (Centralbl. f. d. Med. 30) und Franz Riegel (Arch. f. klin. Med. XII, p. 79). Wir können nur der letzteren eine grössere Bedeutung beilegen, da sie allein auf ein umfassendes Beobachtungsmaterial sich gründet, nämlich auf 87 Versuche, theils an Gesunden, theils an Kranken, bei welchen überall die Temperatur 2 Stunden lang nach dem Einnehmen geringerer Mengen von Alkoholika — meist Wein, selten verdünnter Weingeist — im Rectum und in der Achselhöhle gemessen und die erhaltenen Alkoholcurven mit einer Normaltemperaturcurve des betreffenden Individiums verglichen wurde. Zwischen den verschiedenen Weinsorten (weisser Frankenwein von 10,8 Proc. Alkoholgehalte, rother Ungar von 9,9 Proc., rother Bordeaux von 9,8 Proc. und rother Malaga von 12,8 Proc. Weingeist) und verdünntem Alkohol wurde ceteris paribus ein Unterschied nicht erhalten. Trotz dieser ausgedehnten Versuchsreihe und trotz der bei den Versuchen angewendeten Cautelen war das Resultat der Versuche nicht ein sofort in die Augen springendes, vielmehr ergab sich, dass durch den Alkohol bald eine geringe Steigerung, bald keine Veränderung, bald ein nicht ganz unbeträchtliches Sinken der Temperatur bedingt wurde und dass sogar bei den nämlichen Individuen unter gleichen Bedingungen in zwei zeitlich getrennten Versuchen mit der nämlichen Dosis Alkohol nicht selten ein verschiedenes Resultat zu Stande kam. Indessen ergaben sich doch bei genauer Betrachtung ähnliche Resultate über die Beeinflussung der Temperatur durch den Alkohol sowohl bei Gesunden als bei Fieberkranken. Riegel stellt dieselben in Bezug auf erstere folgendermassen zusammen:

1) Der Alkohol, selbst in mässigen kleinen Dosen gereicht, setzt in sehr vielen Fällen die Körpertemperatur herab. Der auf solche Weise erreichte Temperaturabfall beträgt in der Regel nur einige Zehntel eines Grades.

2) Nur ausnahmsweise tritt eine geringe Temperaturerhöhung nach Darreichung des Alkohols ein; in nicht seltenen Fällen wird, wenigstens nach kleinen Gaben, eine beachtenswerthe Temperatureffect vermisst.

3) Der Temperaturabfall ist bei Reconvalescenten in der Regel geringer als bei ganz gesunden Individuen oder er fehlt hier öfter auch ganz.

4) Bei Alkoholikern wird diese temperaturherabsetzende Wirkung des Alkohols stets vermisst.

5) Mit der häufigen Wiederholung der Alkoholgabe vermindert sich sein die Temperatur erniedrigender Einfluss.

6) Je grösser die dargereichte Alkoholdose ist, desto grösser ist auch der durch dieselbe erwähnte Temperaturabfall.

7) Der durch Alkohol erreichte Temperaturabfail ist meistens von kurzer Dauer und geht die Temperatur bereits nach kurzer Zeit wieder zu der vorher bestandenen Höhe zurück.

Nicht wesentlich verschieden hiervon gestalten sich nach Riegel die Verhältnisse bei Typhus und Erysipelas, überhaupt bei Fiebernden. Auch hier ergab sich wenigstens bei grösseren Dosen Herabsetzung der Temperatur, bei kleineren bisweilen eine geringe Steigerung, und ein Ausbleiben der Wirkung nach Gewöhnung an Spirituosen. In allen Fällen war der Temperaturabfall ein geringer, weshalb Riegel der Ansicht ist, dass der Alkohol für sich als Antipyreticum kaum ausreichend und brauchbar, vielmehr neben anderen wirklichen Antipyretica (Kälte u. s. w.) zu administriren sei, um durch Beschränkung der Oxydation im Organismus und durch Ersatz des vermehrten Verlustes im Fieber auf den Krankheitszustand günstig zu influiren.

Absinth. — Nach neueren Versuchen von Magnan über die Einwirkung des Alkohols und des Absinthöls bei Thieren (Archive de Physiol. norm. et path. Mars. p. 115, Mai. p. 281) bringt bei Hunden die längere Zeit fortgesetzte Darreichung von Spirituosen in berauschender Dosis in etwa 14 Tagen grosse Reizbarkeit des Thieres, in 24 Tagen Illusionen und Hallucinationen bei Nacht, in einem Monate Delirium bei Nacht und bei Tage hervor. Hierzu gesellt sich vom zweiten Monate an Muskelzittern, welches sich anfangs in den Hinterpfoten zeigt, dann auch die Vorderpfoten ergreift und sich langsam über den ganzen Körper ausdehnt. Diese Symptome werden von Verdauungsstörungen und anderen bei Menschen als Folge von Alcoholismus chronicus sich geltend machenden pathologischen Erscheinungen begleitet, niemals aber tritt bei diesen Versuchen irgendwie ein epileptiformer Anfall ein. Die Sectionsresultate sind einestheils Steatose der Leber, der Nieren und des Herzens und chronische Reizung der Hirnhäute, des Rückenmarks und des Herzbeutels. Ueber die Wirkung des Absinthöls gibt Magnan an, dass es in kleiner Dosis Schwindel und Muskelzuckungen in der vordern Körperhälfte, in grosser Dosis epileptische Krämpfe und Delirium hervorruft. Im ersten Stadium des durch Absinthöl bedingten epileptischen Anfalls (während der tonischen Convulsionen) findet sich constant Pupillenerweiterung, Injection des Augengrundes und der Papille, sowie Hyperämie des Gehirns, somit Erscheinungen, welche im Widerspruch zu den gewöhnlichen Annahmen bei genuiner Epilepsie stehen. Wegnahme des Grosshirns übt keinen Einfluss auf das Eintreten der epileptischen Anfälle und Muskelzuckungen. Durchschneidet man das Rückenmark dicht unter der Medulla oblongata, so ruft die Einführung von Absinthöl in den Kreislauf zuerst tonische und klonische Krämpfe des Rumpfes

mit Abgang von Urin und Koth hervor, so dass also gewissermassen ein cerebraler und spinaler Anfall sich unterscheiden lassen.

Chronische Alkoholvergiftung. Von hohem Interesse ist eine Arbeit von Magnan (Gaz. hebdom. de méd. Nov. 15. 22) über *halbseitige Anaesthesie* in Folge chronischer Alkoholvergiftung. Dieselbe ist in 12 Fällen beobachtet und verbindet sich entweder mit Hemiplegie oder auch mit halbseitiger Lähmung des Gesichtes, Gehörs, Geruchs und Geschmacks oder endlich mit psychischer Schwäche.

Lolliot (Gaz. des Hôp. 103. 116) beschreibt Fälle von paralytischem Blödsinn, der im Gefolge von chronischen Alkoholismus (wiederholten Anfällen von Delirium tremens) auftrat und wobei sich ein Stadium fand, wo die Erscheinungen des Delirium potatorum mit Grössenwahn zusammen vorkamen.

Gefahren des Vermouth. — Das nicht mit unserm Wermuthbitter zn verwechselnde Getränk, welches man in Frankreich und in der Schweiz als Vermouth bezeichnet, ist nach Decaisne (Compt. rend. LXXVI. 10. p. 669) im Stande, bei längerem Gebrauche Störung der Digestion und Nerventhätigkeit zu bedingen, wirkt jedoch minder rasch schädlich als der Absinth. Schlechte Sorten sollen oft mit Schwefel- oder Salzsäure verfälscht sein und dadurch hauptsächlich gesundheitsstörend wirken.

Nachweis der Alkoholvergiftung. — Von A. Peltz (Pharmaceutische Zeitsch. f. Russland Nr. 3. p. 73) wurde in dem Magen und Mageninhalte eines plötzlich Verstorbenen Amylalcohol und zwar 1/2 Proc. aufgefunden, von Alkohol aber nur eine Spur. Der Magen und Mageninhalt hatten einen starken, Husten erregenden Amylalkoholgeruch. Es ist hier nicht zu bezweifeln, dass unmässiger Genuss von fuselhaltigem Branntwein die Ursache des Todes war.

3. Aethyläther.

Die Versuche, den Aether in England wieder als allgemeines Anästheticum einzuführen (vergl. Ber. f. 1872 p. 508), dauern fort, und für das pro et contra werden Artikel in Englischen Zeitschriften und Vorträge in Gesellschaften gehalten, dass es eine Lust für diejenigen ist, der sie nicht zu lesen oder zu hören braucht; denn etwas Neues enthalten sie nicht, es sei denn, dass die Sicherheit des Aethers dadurch motivirt wird, dass in *Boston* im Massachusetts General Hospital Hausknechte und Barbiere die Aetherisation verrichten. Dass man unter Aethernarkose lang dauernde Operationen vollziehen kann, wissen wir auf den Continente längst.

Jedenfalls aber ist das Streben, welches sich in Grossbritannien durch De Morgan kund gegeben hat, die Aetherisation so

vorzunehmen, dass der Kranke gar keine atmosphärische Luft erhält, ein ganz verkehrtes und gefährliches. Mit Recht dringt der Altmeister der Aetherisation, Bigelow in Boston, auf den Zutritt freier Luft und Athmen von Schwamme ohne Apparat, weil sonst Asphyxie erfolge. Als einen Todesfall durch Asphyxie ohne Schuld des Aethers bezeichnet Bigelow (Boston med. and nag. Journ. 21. p. 497) einen Todesfall, welcher unter dem Gebrauche des Aethers als Anästheticum in South Hants Infirmary nach einer Iridectomie vorkam. Bigelow behauptet, der Kegel von Spongiopiline, aus dem inhalirt worden sei, wäre zu dicht vor den Mund gehalten und dadurch sei Asphyxie erfolgt, die man leicht durch Zuströmenlassen frischer Luft hätte beseitigen können, welche man aber verschlimmert habe, indem man in diesem Stadium der Asphyxie operirt habe. Bigelow gibt übrigens zu, dass Individuen vorkommen, bei welchen Aether stets Lividität des Gesichtes oder Krämpfe oder Intermittenz der Respiration bedinge; aber auch in solchen Fällen genügt nach seiner Angabe ruhiges Athmenlassen oder höchstens Unterstützung der natürlichen Athembewegungen durch Compression des Thorax, um die Kranken wiederherzustellen. Uebrigens wurden im *Massachusetts General Hospital* in den letzten fünf Jahren bei 5000 Operationen 2800 Pfund Aether verbraucht, in einem Fall sogar $4^1/_2$ Pfund binnen 12 Stunden.

Hutchinson (Brit. med. Journ. March 8. p. 247) beschreibt einen Fall, wo bei einem 84jährigen Mann der Aether als Anästheticum benutzt wurde und derselbe 40 Stunden später starb, ohne wieder ordentlich zum Bewusstsein zu kommen und *die Sprache wieder erlangt* zu haben. Eine frische Apoplexie fand sich nicht. Der Pat. hatte eine Zeit lang vorher Chloroformnarkose gut überstanden. Inwieweit der Aether oder die bei der Section constatirte Nierendegeneration oder die Compression der Carotis während der Operation das Coma verschuldeten, lässt sich nicht ermitteln.

Um über die relative Gefährlichkeit des Aethers und Chloroforms u. a. Anaesthetica ins Klare zu kommen, hat Norris (Brit. med. Journ. Oct. 4. p. 402) Ratten unter Glasglocken deren Dämpfen ausgesesetzt. Es starben dieselben in

reinem Wasserstoffgas in 9 Minuten,
atmosphärischer Luft
mit Aether 5 Minuten,
„ Chloroform $1^1/_2$ Minuten,
„ Methylenbichlorid 20 Secunden,
reinem Stickstoffoxydul in 25 Secunden,
Sauerstoff mit Aether in $8^1/_2$ Min.,
„ „ Chloroform in 25 Sec.,
Sauerstoff mit Methylenbichlorid in $1^3/_4$ Min.,
reiner Kohlensäure in 8 Secunden.

Bei Aether zeigte sich das Herz meist noch elektrisch reizbar, dagegen nicht bei Chloroform und Methylenbichlorid.

4. Chloroform.

Die diesjährige *Casuistik der Chlorormtodesfälle* ist zwar nicht so reichhaltig wie in manchem der vorhergehenden Jahre, bietet aber einige interessante Fälle, die ausführliche Besprechung verdienen.

Zuuächst müssen wir einen in Boston vorgekommenen Fall, wo der Tod einer Frau durch die mit einer *Mischung von* 60 *Th. Aether und* 40 *Th. Chloroform* erzielte Narkose erfolgte, erwähnen. Dies Gemenge war von einem Zahnarzte in *sitzender Stellung* der mit *einem engen Corset eingeschnürten* Patientin administrirt; dieselbe war nicht vollkommen bewustlos, denn sie schrie bei der Extraction laut auf, bekam dann einen Anfall von tonischen und klonischen Krämpfen und starb in wenigen Minuten. Ob hier der Aether oder, wie Henry Bigelow meint, ausschliesslich der Chloroform die Todesursache gewesen, lässt sich nicht entscheiden, wohl aber sind die incomplete Anästhesie und der Shock mit in Rechnung zu bringen. Die chemische Analyse der Eingeweide ergab in diesem Falle sowohl für Aether als für Chloroform negatives Resultat. Notizen über diesen Fall finden sich im Brit. med. Journ. Dec. 13. p. 697 und in der Gaz. hebdomad. de méd. 51.

Ein im Brit. med. Journ. Oct. 18. p. 470 als Chloroformtod aus Canada berichteter Fall ist wohl dem als als Rettungsmittel angewandten Spiritus Ammoniae mit 8—10 Th. Wasser verdünnt zuzuschreiben. Der Patient verfiel während der Narkose in Asphyxie, wurde aber unter Anwendung künstlicher Respiration und verdünntem Spiritus Ammoniae wiederhergestellt; 1—2 Stunden später stellte sich Schmerz im Halse und Athemnoth ein und der Tod erfolgte 36 Stunden später. Leider ist eine Section nicht gemacht, aber jedenfalls ist dies kein „death from chloroform".

Dagegen gehört ein weiterer Americanischer Fall, den N. P. Dandridge (Philad. med. and surg. Rep. Nov. 15) aus Cincinnati mittheilt, eher zu den Chloroformtodesfällen. Derselbe betrifft einen 45jährigen Trinker, dem eine Humerusluxation eingerichtet werden sollte und welcher früher bei einer Amputation des Oberschenkels zu Columbus Chlorotorm ohne Schaden genommen hatte. Die Narkose war nicht bis zu vollständiger Relaxation der Muskeln geschehen. Im Laufe der Inhalation entstanden Störungen der Respiration, welche indess durch Oeffnen des Mundes beseitigt wurde, so dass das Chloroform weiter gegeben werden konnte. Die Inhalation war 1 Minute beendet, als das Athmen aufhörte. Künstliche Respiration und Electricität wurde 3/4 St. lang erfolglos angewendet. Der bei der Section constatirte

hyperänische Zustand des Gehirns und der Hirnhäute, die fettige Entartung der Leber und das Atherom der Arterien sind offenbar Folgen der Trunksucht des Kranken. Das Blut fand sich in völlig flüssigem Zustande, die linke Herzhälfte fest contrahirt, die rechte schlaff.

Aus Norwegen wird durch Gjör (Norsk. Magaz. f. Lägevid. III. 2. Forh. p. 209) folgender Fall von Chloroformtod mitgetheilt. Ein 39jähriger Patient kam in das städtische Krankenhaus am 5 Oct. wegen einer 3 Wochen alten Luxation des Vorderarms. Er wurde zuerst bis zu tiefer Narkose am 1. Oct. und, da die Reposition nicht glückte, aufs Neue am 21. Oct. chloroformirt. Nach einem langwierigen Krampfstadium trat plötzlich Collaps ein. Künstliche Respiration nach Sylvester's Methode und Electricität wurden augenblicklich angewendet, aber ungeachtet 2 St. dauernder Arbeit blieb das Resultat fruchtlos. Die Menge des angewendeten Chloroform war 22 Grm. Vom Beginn des Chloroformirens bis zum Collaps vergingen 6—7 Minuten. Das Chloroform wurde später untersucht, ohne dass etwas Abnormes nachgewiesen werden konnte.

Léon Lefort (Gaz. des Hôpit. 71. p. 565) beschreibt einen Fall von Tod in der Chloroformnarkose, welcher im Hospital Beaujon bei einem 40jährigen robusten Manne kurz nach der Ausführung der manuellen Dilatation des Sphincter ani vorkamen. Die Einathmung des Chloroforms geschah in diesem Falle von Charpie; der Kranke inhalirte mit einem gewissen Widerstreben, weshalb die Application nur langsam geschah. Das Excitationsstadium war ziemlich lang. Dem Tode, welcher nach Ausführung der Operation eintrat, gingen kurze Zeit stertoröses Athmen und Cyanose des Gesichts voraus. Künstliche Respiration nach Sylvester's Methode und Faradisation blieben erfolglos. Bei der Section war das Herz und besonders der rechte Vorhof von Blut angefüllt, übrigens gesund. Vielleicht ist für das Eintreten des Todes die bei der Section gefundene Verbildung des Kehlkopfes mit ausserordentlicher Enge der Glottis massgebend gewesen.

Von fast noch grösserem Interesse wie die Chloroformtodesfälle sind *Beobachtungen über schlechte Narkosen*, welche unzweifelhaft *ihren Grund in einer Verunreinigung des in Anwendung gezogenen Chloroforms* haben. In Folge schlechten Chloroforms kam in Rostock auf der Klinik von Prof. Koenig (Deutsche Klinik 24) 5mal binnen 14 Tagen Chloroformasphyxie vor, deren Beseitigung jedoch stets unter Anwendung künstlicher Respiration gelang. Bei den Narkotisirten zeigte sich im Anfange grosse Aufregung, eigenthümlich seufzende Respiration und Husten; die Bewusstlosigkeit trat erst sehr spät ein und das Herz stand entweder vor oder gleichzeitig mit der Respiration still. Diese Erscheinungen entsprechen im Wesentlichen den im Jahresbericht für 1866 erwähnten Beobachtungen von Bartscher in Osnabrück und sind offenbar auf eine gleiche Verunreinigung des Chloroforms zurückzuführen. Ueber die Beschaffenheit des fraglichen Chloro-

forms wird folgende Notiz von Apotheker Brunnengräber mitgetheilt: „Obgleich das fragliche Chloroform alle Reactionen der Pharmacopoea germanica aushält, ist dasselbe doch nicht rein. Herr Apotheker Dr. Schacht in Berlin, welcher seiner Zeit viele Arbeiten über Chloroform geliefert hat, fand, dass das mit dem Chloroform geschüttelte Wasser keine Reaction mit Argent. nitric. Lösung gab, wenn letztere wie gewöhnlich hinzugetröpfelt und das Gemisch geschüttelt wurde. Lässt man aber die Arg. nitr. Lösung vorsichtig auf das mit Chloroform geschüttelte Wasser fliessen, so dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen, so zeigt sich auf der Grenze beider Flüssigkeiten eine, besonders in reflectirtem Lichte deutlich erkennbare, weisse Zone. Nachdem das Chloroform vorsichtig auf dem Dampfbade rectificirt war, blieb in der Retorte ein geringer Rückstand, welcher auch bei stärkerem Dampfstrom nicht überdestillirte. Dieser Rückstand mit Wasser geschüttelt und letzteres darauf mit Arg. nitr. versetzt, zeigte eine deutliche Chlorreaction, so dass derselbe als der Träger der im Chloroform gefundenen Chlorverbindung angesehen werden musste. Das durch obige Rectification erhaltene Chloroform zeigte sich vollkommen rein, da es bei grösster Vorsicht nach oben angeführter Methode keine Zone mit Höllensteinlösung gab.“

Mit dem gereinigten Chloroform wurden von Koenig 4 Kranke chloroformirt. Bei keinem derselben zeigte sich irgend eine missliche Erscheinung.

Auch in der Strassburger Klinik sind ähnliche Fälle wie in der Klinik von König vorgekommen, welche nur durch Verunreinigung des in Frage stehenden Chloroforms erklärt werden können. In einem Falle rettete nur die von Lücke sofort vorgenommene Tracheotomie das Leben der asphyctischen Kranken welche später eine mit reinem Chloroform ausgeführte Narkose ohne jede Störung durchmachte. Alle anderen mit dem betr. Chloroform narkotisirten Personen bekamen entweder während der Narkose oder oft während mehrerer Stunden nachher heftiges Erbrechen. Nach den hierüber gemachten Mittheilungen von Girard (Arch. für Chirurgie III. H. 5 u. 6. p. 579) entsprach das Chloroform allen Anforderungen der Pharmacopoea germanica; aber es gab beim Verdunsten einen scharfen, kratzenden Nebengeruch, welcher an Buttersäure erinnerte, der übrigens auch beim Riechen an der Flasche, obschon schwach, wahrzunehmen war. Um die Geruchsprobe anzustellen, empfiehlt Girard das Verfahren von Hepp. Man taucht ein Stück Fliesspapier in das Chloroform und überlässt der spontanen Verdunstung; sobald daran mit dem Finger keine Spur von Feuchtigkeit mehr wahrgenommen wird, riecht man daran.

Als neue Methode zur Wiederbelebung von Personen, welche durch Chloroform asphyctisch geworden, empfiehlt Schuppert (Ztschr. für Chirurgie VII. H. 5 u. 6. p. 569) in New-Orleans, den Kranken umzuwenden, weil er glaubt, dass der Stillstand

der Respiration und des Herzens durch Gehirnanämie bedingt werde. In den ihm vorgekommenen drei Fällen von Chloroformasphyxie hing er den Todten entweder an den Füssen auf, oder legte denselben über ein Bett oder einen Tisch, so dass der grösste Theil des Oberkörpers mit dem Kopfe nach unten hing. In dieser Lage wurde gleichzeitig künstliche Respiration eingeleitet, durch Einblasen von Luft in den Mund bei Verschluss der Nasenlöcher und nachfolgendes Ausathmen durch Zusammenpressen des Körpers. In dem letzten der drei Fälle dauerte es 5 Minuten, bis der erste natürliche Athemzug beobachtet wurde. Alle 3 Fälle kamen ins Leben zurück.

Dr. Baillie in Calcutta behauptet, dass kein besseres Mittel existire, worauf er sich so verlassen könne, um den Narcotisirten aus seiner Synkope zu erwecken und die Respiration wieder einzuleiten, als (hört!) ein Stück Eis in das Rectum einzuführen.

Vergiftung durch Verschlucken von Chloroform. — Ein zu dieser Kategorie gehöriger Fall wird von F. Larsen (Norsk Magaz. f. Lägevid. III. 2. Förh. p. 188) mitgetheilt. Eine Pat., welche wegen Apoplexie behandelt wurde und ausserdem an einem Herzfehler und Aneurysma aortae litt, bekam durch ein Versehen einen Esslöffel voll Chloroform. Es traten brennende Schmerzen im Magen, Schwere im Kopfe, Schläfrigkeit, Müdigkeit in den Augen, Hitze in der Stirn ein, Blähungen des Magens oder Erbrechen fehlten, die Respiration wurde tief und langsam, der Puls kräftig, 84. — Nach einer Viertelstunde fiel die Pat. in einen tiefen Schlaf, die Resp. wurde seltener und schwächer und stand zuletzt ganz still, die Zunge war zurückgesunken, der Puls schwächer, 90. Es wurden die künstliche Respiration mit regelmässigem Druck auf den Unterleib, Bespritzen des Gesichtes mit Wasser, Einathmung von Naphtha und Essigklystiere angewendet, wonach einzelne Respirationsbewegungen auftraten, aber wieder cessirten, um erst einigermassen vollständig nach ungefähr 10 Min., besonders nach Anwendung von Ammoniak, einzutreten. In den folgenden 2 Std. lag sie in tiefer Narkose, die Musculatur war schlaff, Reflexbewegungen fehlten. Nach 2½ Std. erwachte sie, sprach aber ohne Zusammenhang und fiel bald wieder in Schlaf, um erst vollständig nach 2 Std. zu erwachen, wo sie über Kopfschmerzen und Blähungen klagte.

5. Sonstige Anästhetica.

Methylenäther. Schon im vorigen Jahre sprach sich Richardson (Med. Times and Gaz. Nov. 23, p. 474) bezüglich der Anwendung als Anästheticum für eine Mischung von Aether und Methylenbichlorid, welche er an Sicherheit dem sichersten Anästheticum, dem Methyläther, sehr nahe stehend erachtet, aus. Da beide Substanzen fast den gleichen Siedepunkt und die nämliche Dampfdichte besitzen, so findet gleichmässige Dampfentwicklung statt. 3—6 Dr. bewirken gute Anästhesie, welche nicht

ganz so rasch wie nach Methylenbichlorid eintritt. Nach neueren Mittheilungen von Richardson soll diese Mischung eine chemische Verbindung sein, die er als *Methylenäther* bezeichnet. Lawson Tait (Med. Times and Gaz. July 5. p. 8) hatte dasselbe in 200 Fällen angewendet, aber auch bereits einen Todesfall in der Narkose dadurch zu beobachten Gelegenheit gehabt. Der Fall betraf eine sehr anämische 60jähr. Frau mit Eierstocksgeschwulst; der Tod erfolgte nach Gebrauch von 5 Drachmen vor dem Beginne der Operation an Herzlähmung. Bei der Section fand sich Atherom des einen Zipfels der Aortenklappe. Schon vorher hatte Brookhouse (Brit. med. Journ. March 29. p. 343) auf die starke Wirkung des Präparats auf die Herzthätigkeit hingewiesen.

6. Chloralhydrat.

Gefahren des Chloralhydrats bei gewissen krankhaften Zuständen. — Donovan (Med. Press. a. Circ. Aug. 20) hält die Darreichung des Chloralhydrats bei Pneumonie, Pleuritis und allen mit Beeinträchtigung der Respiration verbundenen Krankheiten zur Hervorrufung von Schlaf für contraindicirt und gefährlich. In mehreren Fällen sah er durch Dosen von 25 Gran Delirien und Collaps eintreten und glaubt sogar, dass solche Gaben geradezu den Tod derartiger Kranken herbeizuführen vermögen.

Toxische Dosis. — Dass einzelne Individualitäten ausserordentlich hohe Gaben Chloralhydrat ohne Schaden ertragen, lehrt eine Beobachtung von Troop Maxwell (Philadelphia med. Times. March. 22). Ein nicht psychisch gestörter Mann, welcher längere Zeit Chloralhydrat als schlafmachendes Mittel genommen hatte, nahm ausser seiner gewöhnlichen Abendgabe von 30 Gran Nachts aus Versehen nicht weniger als 260 Gran Chloralhydrat, ohne danach etwas Anderes wie protrahirten Schlaf bis zum folgenden Abend zu zeigen. —

Dass Kinder verhältnissmässig viel Choralhydrat ertragen können, wird von Leonardi (Il raccoglitore medico 21, p. 65) betont. Derselbe beobachtete bei einem 2½jährigen Knaben nach etwa ½ Grm. Chloralhydrat Aufregung, Röthung des Gesichts und Pulsbeschleunigung, welche Erscheinungen sich jedoch in kurzer Zeit verloren.

Chronische Chloralvergiftung. — Von den schädlichen Folgen zu langen Gebrauchs von Chloralhydrat liegen aus der Englischen Literatur mehrere neue Fälle vor. Drei derselben theilt Kirkpatrick Murphy (Lancet, Aug. 2. 9. p. 150. 191) mit. In dem einen derselben nahm eine an Blasenkrampf leidende Frau 6 Monate hindurch Chloralhydrat, anfangs zu 20 und schliesslich zu 150 Gran in 24 Stunden. Es entwickelte sich in Folge davon ein Zustand vollkommener Imbecilität, nur durch einzelne lichte Zwischenräume unterbrochen, in welchen die Kranke stets nach Chloralhydrat verlangte und die Wärterin flehentlich um grössere

Mengen des Mittels anging. Die Patientin war bettlägerig, hatte eine eigenthümlich trockene Beschaffenheit der Haare, Trübung des Sehvermögens und Röthung der Conjunctiva; auch bestand dunkles Erythem des Gesichtes und Halses und eine eigenthümliche partielle Paralyse des Schlundkopfes, so dass die Schlundmuskeln sich unter dem Reize von Speisen und Getränken nur schwach contrahirten. Die zuletzt genannten Erscheinungen traten auch bei einer früher überaus kräftigen und energischen Frau, welche zwei Jahre hindurch anfänglich nur Abends, später auch im Verlaufe des Tages Chloralhydrat nahm, jedoch angeblich nie über 60 Gran im Tage, auf. Hier kam es jedoch nicht zu Imbecilität, wohl aber zu einem dem früheren Character der Kranken durchaus nicht entsprechenden ängstlichen Wesen. Dabei entwickelte sich grosse Schwäche der Beine und das dem chronischen Chloralismus eigentliche Phänomen, welches von Schüle und Kirn zuerst beschrieben wurde, dass nämlich die Einführung der geringsten Menge von Spirituosen Röthung der Haut und starkes Herzklopfen bewirkte. Dieselbe Neigung zu Fluxionen und Palpitation fand sich auch bei einem Sportsman, welcher 18 Monate hindurch auf Anrathen eines Freundes gegen Schlaflosigkeit Chloralhydrat in nicht genau bestimmten Dosen consumirte und von diesem Genusse erst abliess, als nach mehrwöchentlichen ziehenden Schmerzen in den Muskeln der Beine und Abnahme der Gefühlsperception in denselben sich plötzlich eines Morgens Paralyse in den unteren Extremitäten entwickelte. Sämmtliche drei Kranke wurden zwar geheilt, doch erfolgte die Wiederherstellung erst nach 8 bis 12 Monaten.

Der letzte Fall von Kirkpatrick Murphy findet ein Pendant in zwei Beobachtungen von Manning (Lancet, Mai 17, p. 697) im Laverstock House Asylum. Derselbe sah bei zwei Kranken der Anstalt nach Chloralgebrauch Paralyse der Unterextremität, welche jedoch nach dem Aussetzen des Mittels und einigen Gaben Strychnin rasch verschwand. Hier trat das Leiden jedoch schon viel früher ein, nämlich bei einem Kranken, welcher täglich zwei Mal 5 Gran und ausserdem noch Abends 30 Gran erhielt, in 7—8 Wochen, bei dem anderen, welcher die doppelte Tagesgabe und Abends 40 Gran erhielt, nach 25 Tagen. Der erste Fall hat ein Analogon in einer von einem unter dem Pseudonym Antichloral schreibenden Arzte mitgetheilten Beobachtung (Lancet, May 31, p. 789). Eine 30jährige Frau, welche früher an allgemeiner Nervosität gelitten und selbst Zufälle von Somnambulismus gehabt hatte, erhielt wegen Schlaflosigkeit anfangs intercurrent, später wegen Eierstocksentzündung dauernd 40 Gran Chloralhydrat, welche Dosis später auf 60, 80 und nach circa vier Monaten auf 120 Gran erhöht werden musste. Auch im Anfange war häufig eine zweite Dosis nothwendig, weil die erste meist erbrochen wurde. Nach etwa 4—5 Monaten wurde die früher ausserordentlich energische und muthige Frau mürrisch und träge und in manchen Dingen, wie der Autor sich ausdrückt,

geradezu kindisch, so dass sie unaufhörlich nach grösseren Dosen Chloralhydrat wehklagte und sich solche heimlich zu verschaffen suchte. Der Ausgang war ein ungünstiger, indem sich Durchfälle einstellten, welche zwar anfangs durch Arzneimittel beschränkt werden konnten, schliesslich aber nach 2 Monaten dem Leben der Patientin durch Erschöpfung ein Ende machten.

Dass das Chloralhydrat bei längerem Gebrauche zu geistigen Störungen Veranlassung geben kann, lehrt auch ein Fall von Elliot (Lancet, May 24, p. 754). Ein 30jähriger Mann, welcher seit seinem 17. Jahre Opiumesser war, jedoch nur in beschränkten Maasse, da er täglich 15 Gran verzehrte, ging, um sich diese Neigung abzugewöhnen, zum Chloral über, in dessen Consum er es bald zu einer solchen Virtuosität brachte, dass er täglich über 200 Gran zu sich nahm. Die während des Opiumgenusses ausserordentliche Activität und Intelligenz des Kranken verwandelten sich unter dem Chloralgenuss in auffallender Weise in Apathie. Pat. wurde zu jeder Anstrengung unfähig, verlor den Appetit, litt an Muskelschmerzen in den oberen Extremitäten, grossem Durst, übelriechendem Athem und Verstopfung. Als der Unglückliche nun auch vom Chloralhydrat sich entwöhnen wollte und die Tagesgabe zunächst auf 60 Gran herabsetzte, trat Delirium mit Insomnie und Zittern der Muskeln ein, welches mehrere Tage anhielt und erst dann aufhörte, als der Arzt sich entschloss, Tartarus stibiatus und Opium in Anwendung zu ziehen, wonach rasche Genesung erfolgte.

7. Amylnitrit.

Ueber diesen Stoff liegt eine grössere Anzahl von Arbeiten, namentlich von deutschen Forschern, in diesem Jahre vor. Eulenburg und Guttmann (Arch. für Anat. und Physiol. p. 442) bestätigen die Angaben von A. Hoffmann (ebend. 1872 H. 6. p. 746), dass nicht zu kleine Dosen bei Kaninchen constant Vermehrung und Zuckergehalt des Harns bedingen. Dieser künstliche Diabetes kann 24 Stunden anhalten und durch weitere Zufuhr von Amylnitrit aufs Neue hervorgerufen werden. Der Zuckergehalt betrug in einem Versuche 2 %.

Nach weiteren Versuchen von Eulenburg und Guttmann wirkt Amylnitrit bei Fröschen lähmend auf die Nervencentra und zwar zuerst und am stärksten auf das Gehirn, schwächer und später auf das Rückenmark und ganz zuletzt erst sehr schwach auf die peripherischen Nerven; die Vergiftungserscheinungen bestehen in einem allmälig zunehmenden Verluste der willkürlichen Motilität, der Sensibilität, der Reflexerregbarkeit und schliesslich auch der Erregbarkeit der peripherischen Nerven, während das Herz auch nach vollständiger Reactionslosigkeit des Thieres noch schwach fortpulsirt und auch das Blut in den Schwimmhautgefässen noch circulirt. Bei Application kleinerer Dosen, z. B. 2—3 Tropfen subcutan, oder bei nur kurzdauernder Inhalation

schwinden die Vergiftungserscheinungen wieder, und es kann völlige Erholung eintreten. — Bei Kaninchen beträgt die letale Dosis des Amylnitrits ca. 1 Ccm., doch wirken selbst grössere Dosen nicht rasch, sondern erst in einigen Stunden unter einem allmälig zunehmenden Collapsus tödtlich. Convulsionen sieht man nicht, die Herzthätigkeit wird nicht sehr bemerkbar alterirt. Bei der Obduction findet sich ausser einer grünlichen Verfärbung der stark nach Amylnitrit riechenden Injectionsstelle nichts Abnormes.

Rob. Pick (Centralbl. f. med. Wiss. 55) nahm nach dem Einathmen von 5—10 Tropfen der genannten Verbindung sowohl bei sich wie bei anderen Personen die bekannten Erscheinungen der Gefässerweiterung, starke Röthung des Gesichts, heftige Pulsation der Carotiden und Herzklopfen wahr. Die Gefässerchlaffung minderte sich mit der Entfernung vom Kopf und war am Unterschenkel fast Null. Kopfschmerz und Besinnungslosigkeit traten selbst nicht bei grösseren Dosen ein und die Wirkung nahm sehr rasch ab, ohne übele Folgen zu hinterlassen. Auch bewirkte Inhalation von Amylnitrit keine sichtbare gleichzeitige Erweiterung der Retinalgefässe. Ferner beobachtete Pick, dass, wenn man den Dampf bis zu seiner vollen Action inhalirt und dann auf einer hellen Wand einen bestimmten Punkt fixirt, dieser mit einem kreisrunden Theil seiner Umgebung intensiv gelb gefärbt erscheint. Der gelbe Kreis ist von einem blauvioletten Hof umgeben, und ausserdem sieht man am Rande desselben geschlängelt verlaufende Linien. Die Grösse dieser rundlichen gelben Fläche beträgt bei einem Abstande von 60 Cm. etwa 4—5 Cm. Wahrscheinlich hat man es hier mit nichts Anderem zu thun, wie mit einer Projection des gelben Flecks.

Was den Einfluss des Amylnitrits auf die Herzthätigkeit angeht, so bedingt derselbe, dampfförmig beim Thiere applicirt, eine deutlich wahrnehmbare Erschlaffung des Herzmuskels. Beim Menschen liess sich nach der Inhalation leicht eine Verstärkung des Spitzenstosses und bedeutende Vermehrung der Pulsfrequenz constatiren. Dabei war weder die Athemfrequenz noch die Capacität der Lunge durch Amylnitritinhalation wesentlich alterirt.

Pick betrachtet das Amylnitrit als ein directes Muskelgift. Lässt man auf Protozoen nur eine geringe Menge des Dampfes einwirken, so tritt schon nach 2 Minuten Lähmung und Bewegungslosigkeit der contractilen Substanz ein. Bei Thieren, deren peripherische Nerven durch Curare gelähmt sind, bedingt Amylnitrit rasch Lähmung der Muskelsubstanz.

Amez-Droz (Arch. de physiol. norm. et pathol. 5. p. 469) hat eine ausführliche Studie über die Wirkung des Amylnitrits geliefert, worin er die Giftigkeit dieses Stoffes auch für niedere Thiere (Insecten, Spinnen) nachweist und bezüglich der Symptome bei Warmblütern das auch von Bernheim (Arch. der gesammten Physiologie VIII. H. 4 und 5. p. 153) constatirte Vorkommen von Krämpfen und den besonders nach der Inhalation zu Stande kommenden Diabetes betont, welchen letzteren er je-

doch nicht als Glycosurie erkannte. Die Krämpfe treten jedoch im Laufe der Vergiftung erst längere Zeit nach der Erweiterung der kleinen Arterien und dem Sinken des Blutdrucks auf, zeigen sich aber nicht, wie Bernheim angiebt, nach vorheriger Curarisirung der Versuchsthiere. Nach Amez-Droz scheint die Inhalation des Amylnitrits bei Kaninchen und Hunden fast ebenso intensiv giftig zu wirken, wie die directe Einführung in das Blut. Als Sectionsbefund hebt Amez-Droz die dunkle Färbung des arteriellen Bluts und die Füllung des linken Herzventrikels hervor.

Die Einwendungen Bernheims gegen die von Brunton aufgestellte Theorie der Wirkung des Amylnitrits auf die Gefässmuskeln oder die peripherischen vasomotorischen Nerven finden durch Pick ihre Widerlegung und können deshalb hier übergangen werden.

8. Cyanverbindungen.

Nachweis der Cyanwasserstoffsäure. — Ueber den Nachweis der Cyanwasserstoffsäure liegen 2 russische Arbeiten, die eine von E. Rennard in Petersburg (Pharm. Zeitschr. für Russland 8. p. 230), die andere von H. Struve in Tiflis (Ztschr. für analyt. Chemie 1. p. 74) vor, welche in manchen Punkten, z. B. in Bezug auf die Dauer der Nachweisbarkeit des Giftes und über die geringe Bedeutung der Kupfervitriol-Guajak-Reaction übereinstimmen, dagegen in andern, insbesondere hinsichtlich des relativen Werthes der Berlinerblau-Reaction und der Rhodan-Reaction divergiren. Rennard legt der ersteren einen grösseren Werth bei, weil sie ihm einestheils an Körpertheilen noch deutlich positives Resultat lieferte, wo die Rhodanreaction ganz erfolglos blieb und weil anderseits das erhaltene Berlinerblau in forensischen Fällen ein Corpus delicti abzugeben vermag, während Struve im Gegensatze hierzu noch von der Rhodanreaktion Resultate erhielt, wo die Berlinerblaureaktion ihren Dienst versagte.

Rennard hatte verschiedene Leichentheile zu untersuchen, welche von einem plötzlich verstorbenen Manne herrührten, bei dem wegen enorm hoher Versicherung seines Lebens bei den verschiedensten Gesellschaften der Verdacht auf Vergiftung vorlag, welcher, obschon die in Gegenwart von 15 Aerzten ausgeführte Section nichts Verdächtiges ergab, doch durch die chemische Analyse ihre Bestätigung erhielt. Es gelang Rennard nämlich, wiewohl die Untersuchung erst 8 Tage nach dem Tode vorgenommen wurde, sowohl in dem Darmcanal als in den Lungen und dem Körperblute, dagegen nicht in dem schon mehr in Zersetzung übergegangenen Gehirne und dem aus dem Gehirne stammenden Blute, die Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen. Rennard überzeugte sich bei dieser Gelegenheit, dass der Nachweis auch noch längere Zeit möglich ist, indem er in zurückgestellten Darmtheilen, welche er am 10., 12. und 15. Tage der Analyse unterwarf, positive Reactionen, allerdings mit immer abnehmen-

der Deutlichkeit erhielt. Die aus den Untersuchungsobjecten erhaltene Menge Cyansilber betrug 6 Cgm., entsprechend einer Menge von 12 Mgm. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure. Die am 10. Tage vorgenommene Untersuchung des Blutes lieferte nur mittelst der Berlinerblau-Reaction ein positives Ergebniss, während die Rhodan-Reaction völlig misslang. Gegen die Kupfersulphat-Guajak-Reaction spricht sich Rennard deshalb aus, weil das mit den Reagentien getränkte Papier unter dem Einflusse der geringsten Spur Tabaksdampf, Ammoniak, Nitrobenzol u. s. w. sich färbt und weil mitunter auch normales Blut die Reaction giebt. Dieselbe gelingt am besten, wenn man einige Tropfen des zu prüfenden Blutes bei 25—30° spontan verdunsten lässt und die zerriebene trockene Blutmasse in einem Reagircylinder mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst und während gelinden Erwärmens das Papier darüber hält.

Struve constatirte ebenfalls 8 Tage nach dem Tode im Mageninhalte, im Inhalte eines Gefässes, in welchem Magen und Nieren lagen, und im Blute eines mit Cyankalium Vergifteten das Vorhandensein von Cyanwasserstoffsäure, aber im Gegensatze zu Rennard nicht mit der Berlinerblau-Reaction, sondern nur mit der Rhodan-Reaction, durch welche ihm bei Parallelversuchen noch die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure in der geringen Menge von 3,15 Mgm. in 1 Liter Flüssigkeit deutlich nachzuweisen gelang, wo die Berlinerblau-Reaction vollkommen erfolglos angewendet wurde. Nach Struve kommt Rhodan-Ammonium auch im normalen Blute vor, allerdings nicht bei Allen, da er es bei 4 Personen nur einmal im Leberblute fand. Um dem Einwande zu begegnen, dass die Reaction vom normalen Rhodan-Ammonium herrühre, räth Struve an, das Destillat in 2 Portionen zu theilen und davon eine mit Schwefelammonium und die andere mit Aetzammoniak zur Trockne zu verdampfen. Zeigt nun die erste Probe Rhodan-Reaction und die zweite nicht, so ist die Gegenwart von Blausäure erwiesen, weil bei Abwesenheit von Rhodan im Blute auch die ammoniakalische Lösung Eisenchlorid röthen müsste. Um der Verflüchtigung des Rhodanammoniums entgegenzuwirken, empfiehlt Struve der mit Schwefelammonium abzudampfenden Flüssigkeit etwas Kali zuzusetzen, aber überhaupt statt Schwefelammonium Schwefelkalium anzuwenden. In Veranlassung einer anderen forensischen Untersuchung, wobei keine Blausäure, wohl aber Ameisensäure constatirt wurde, stellte Struve einen Versuch darüber an, in wie weit Fäulniss von Fleisch die Bildung von Ameisensäure aus Cyankalium befördere. Es ergab sich dabei, dass in einem 18 Monate lang aufbewahrtem Gemenge keine Ameisensäure gebildet war.

9. Carbolsäure.

Ueber einen in Zürich im Cantonspitale vorgekommenen tödtlichen Fall von Carbolsäurevergiftung macht H. Brunner

(Archiv der Pharmacie, April, p. 344) Mittheilung. Ein Kranker erhielt in Folge eines Versehens des Wärters statt eines Esslöffels voll Infusum Sennae compositum die gleiche Menge Carbolsäure, worauf sofort heftiges Brennen im Schlunde, Erbrechen und Pupillenverengung eintrat. Trotz alsbaldigem dreimaligem Ausspülen des Magens stellte sich heftiges Angstgefühl und kalter klebriger Schweiss bei sehr frequentem Pulsschlag (184—204) ein und erfolgte in tiefem Sopor in 2 Stunden der Tod. Das Blut war stark venös und zeigte unvollkommene Gerinnung. Brunner gelang es nicht in der Leber, dem Herzblut, dem Aderlassblut und dem Urin Carbolsäure nachzuweisen, wohl aber im Inhalte des Magens, welcher nicht nach Carbolsäure roch. Der wässrige Mageninhalt wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und davon aus einer Retorte über freiem Feuer ein Dritttheil abdestillirt. Das Destillat roch noch immer nicht nach Phenol und erst nachdem auf gleiche Weise viermal verfahren war, erhielt Brunner ein nach Carbolsäure riechendes Liquidum, welches mit Eisenchlorid blauviolette Färbung gab. Der betreffende Vergiftungsfall, welcher übrigens aus dem Jahre 1871 stammt, ist auch von Krönlein (Berl. klin. Wochenschr. 51, p. 606) beschrieben.

Reichhaltig ist, wie gewöhnlich, die Englische Literatur in Bezug auf die Casuistik des Carbolismus acutus. Mehrere Fälle davon zeigen die Rapidität der tödtlichen Wirkung des Giftes auf das Evidenteste. So starb nach Hearder (Brit med. Journ. May 24, p. 581) ein Mann nach dem Verschlucken von etwa 1 Unze Carbolsäure, wovon indess ein Theil in die Luftwege gerathen war, in 30 Minuten, nach T. H. Brabant (Lancet, March 1) eine Frau im St. Georges Hospital nach dem Verschlucken von fast 1 Unze unreiner Carbolsäure, die sie durch Versehen der Wärterin statt eines Sennesblätteraufgusses erhielt, in 50 Minuten, trotzdem in beiden Fällen angemessene ärztliche Behandlung (Anwendung von Brechmitteln oder der Magenpumpe, neben Olivenöl) stattgefunden hatte. Ja in einem Falle von John Way (Transact. of the Pathol. Soc. XXIV. p. 93) scheint der Tod einer Frau durch 8 Unzen Carbolsäure fast unmittelbar erfolgt zu sein. In einem Falle von Russell (Lancet, June 21), der eine im General Hospital zu Birmingham vorgekommene Vergiftung durch ein Gemenge von 1/2 Unze Carbolsäure mit 1 Unze Glycerin und Wasser bei einem 10jährigen Mädchen betrifft, erfolgte der Tod in 85 Minuten und nach David Ferrier (Brit. med. Journ. Febr. 15, p. 167) starb ein 7jähriger Knabe in der Central London District School durch Verschlucken einer nicht näher bestimmten Menge zum Zimmerreinigen verwendeter roher Carbolsäure, die er im Dunkeln aus einer Flasche getrunken hatte, im Verlaufe von etwa 8 Stunden.

In Bezug auf die *Symptomatologie* bieten die fraglichen Fälle, so weit sie zur Beobachtung der Aerzte gelangten, im Wesentlichen keine Abweichungen unter einander und von dem bekann-

ten Bilde der Intoxication, wo keine Krämpfe sich finden. In Hearder's Falle waren die Pupillen nicht verändert; in dem von Russell und Ferrier verengt. Der letztere Fall bietet das Interessante, dass der Zustand bei Lebzeiten nicht erkannt, vielmehr als von einer Hirnaffection herrührend betrachtet wurde (man fand den Pat. im bewusstlosen Zustande im Bette). Erst bei der Section machte sich, und zwar zuerst in den Hirnventrikeln, dann manifester in der Bauchhöhle, — der Carbolsäuregeruch bemerkbar und leitete zur Diagnose. In diesem Falle ist auch die olivengrüne Farbe des in der Blase enthaltenen eiweissfreien Urins bemerkenswerth; derselbe wurde später dunkelbraun und gab mit Bromwasser ein gelbes Präcipitat; ebenso ein Destillat der Leber. In dem Falle von Brabant war der Carbolsäuregeruch im Magen, aber nicht in sonstigen Körperhöhlen bemerkbar.

In Hinsicht auf den *Leichenbefund* wird in den meisten Fällen gelatinöse Erweichung oder Entzündung der Magenwand, gewöhnlich in den Dünndarm fortgesetzt, und dunkles (in Brabant's Falle hellrothes) Blut, Hyperämie und Emphysem der Lungen erwähnt. In dem Falle von Way fiel blauweisse Färbung der Magenschleimhaut auf, in dem Falle von Ferrier die Leere beider Herzhälften.

Ein Fall von *Vergiftung* durch *externe* Application von Carbolsäure wird von David J. Hamilton (Brit. med. Journ. March. 1, p. 226) beschrieben. Bei einem 4½jährigen Kinde, dem am Arm eine 4 Zoll lange Incisionswunde gemacht und mit Carbolsäure verbunden war, die nicht mit der Wunde im directen Contact kommen sollte, aber sich einen Weg dahin gebahnt hatte, stellte sich nach 1 Stunde Kälte der Haut, Lividität des Gesichts, Anästhesie, Schwäche des Pulses und ein trotz Abwaschen der Wunde und künstlicher Respiration in 2½ Stunde tödtlicher comatöser Zustand ein.

10. Pikrinsäure.

Ueber den Nachweis der Pikrinsäure im Bier giebt Heinrich Brunner in Zürich (Archiv der Pharmacie, April, p. 343) ein neues Verfahren, welches im Wesentlichen auf der von Pohl zuerst benutzten Eigenschaft des Wollgarns beruht, aus einer Pikrinsäurelösung die Pikrinsäure auf sich völlig niederzuschlagen. Nach Brunner geht die Färbung der Wolle sicherer und leichter vor sich, wenn etwas erhöhte Temperatur (Wasserbad) angewendet und das Bier vorher mit Salzsäure angesäuert wird. Da gleichzeitig ausser der Pikrinsäure auch noch färbende Extractivstoffe auf dem Wollgarn sich abscheiden, wodurch die Färbung schmutzigbraungelb ausfällt, so suchte Brunner nach einem Mittel, die Pikrinsäure von der Wolle zu trennen und selbst in kleinster Menge nachzuweisen, was ihm auf folgende Weise gelang: Man erwärmt das Wollgarn mit Ammoniakflüssigkeit, welche

demselben alle Pikrinsänre entzieht, filtrirt und concentrirt die erhaltene Lösung bis auf einen geringen Rückstand im Wasserbade und setzt dann einige Tropfen Cyankaliumlösung hinzu. Ist nur die geringste Spur von Pikrinsäure vorhanden, so tritt unter Bildung von isopurpursaurem Kalium eine rothe Färbung ein. Man kann auf diese Weise in einem Schoppen bairischen Bieres ein Mgrm. Pikrinsäure nachweisen.

11. Nitrobenzin.

N. Svederus (Svenska Läkare Sällsk. Handling, p. 128) beschreibt folgenden durch die geringe Dosis des Giftes ausgezeichneten Fall von Nitrobenzinvergiftung. Ein Knecht hatte aus Versehen nicht mehr als einen Fingerhut voll einer Mischung, welche 8 Th. Nitrobenzin, 4 Th. Zimmtöl, 4 Th. Nelkenöl und 56 Th. Sprit enthielt, genommen. Nach 1/2 Std. fand S. ihn taumeln wie einen Betrunkenen, wobei er eine Masse mit starkem Bittermandelgeruch ausbrach; bald darauf wurde die Stimme unartikulirt, die Gesichtsfarbe bläulich, kalter Schweiss brach aus und der Mann sank zusammen, wonach vollständige Bewusstlosigkeit eintrat, Bulbi unbeweglich, Augen halb geschlossen, Pupillen etwas erweitert, Kiefer krampfartig zusammengebissen, Hände eingekniffen, Puls schwach, aber gleichmässig, 65—70 Schläge in der Minute, Respiration schluchzend, unregelmässig; ungefähr 2 Std. nach der Vergiftung heftiges Zittern am ganzen Körper, darnach rasch vorübergehende Krampfanfälle, wobei das Haupt sich nach hinten und links zog, Excrement abgang, der Puls wurde langsamer und schwach, der soporöse Zustand im Zunehmen, klebriger Schweiss über beinah den ganzen Körper. Behandlung: Frottiren mit Kampherspiritus, Einathmung von kaustischem Ammoniak, innerlich, nachdem er zu schlingen anfing, Kampher und starken Caffee. 6 Stunden nach der Vergiftung begann Besserung einzutreten und ging sodann rasch vor sich; am folgenden Morgen war der Pat. völlig wiederhergestellt.

Eine Massenvergiftung durch Nitrobenzin während des Deutsch-Französischen Krieges beobachtete Helbig I. (Deutsche militärärztl. Ztschr. 1, p. 36) im Walde von Bondy vor Paris bei einer Feldwache. Ein deutscher Soldat, der mit mehreren anderen aus einer benachbarten verlassenen Villa Stühle herbeischaffen wollte, gerieth in den Keller, wo er eine mit gelber Flüssigkeit gefüllte Flasche fand, aus der er trotz des Geruches nach bittern Mandeln sofort einen Schluck nahm und an deren Inhalte er dann noch 18 Soldaten participiren liess. Einzelne derselben wurden zwar von dem Lazarethgehilfen, der selbst einen Schluck getrunken hatte, gewarnt und spieen den Schluck wieder aus; aber bei den meisten stellten sich in 15—20 Minuten blaue Färbung des Gesichts und bald nachher allgemeines Unbehagen, Schwindel und taumelnder Gang ein. Schon ehe ärztliche Hilfe ankam, waren 8 Soldaten bewusstlos und litten

an tonischen und klonischen Krämpfen, wozu dann bald noch mehrere kamen. Bei dem Transporte ins Lazareth starben 2, darunter derjenige Soldat, welcher sich am längsten aufrecht erhalten hatte. Die übrigen 16 Mann genasen; doch war die Reconvalescenz sehr langsam (11—23 Tage); der gleichfalls miterkrankte Lazarethgehilfe erkrankte nach seiner am 12. Tage erfolgenden Entlassung aus dem Lazareth aufs Neue an acutem Bronchialcatarrh und Dyspnoe. Bei den meisten stellte sich Erbrechen von selbst ein, bei Anderen wurde es auf mechanische Weise eingeleitet. Bei zwei bestand Trismus und tetanische Streckung des Rumpfes und der unteren Gliedmaassen bei krampfhafter Flexion der oberen Extremität. Die Pupillen waren stark erweitert, unempfindlich gegen Lichtreiz, die Bulbi in rollender Bewegung; der Puls unfühlbar, die Haut kalt. Von den in das Hospital Transportirten waren zwei beim Eintreffen wieder zum Bewusstsein zurückgekehrt, während die Uebrigen erst spät am Abend, einer selbst erst am folgenden Morgen zum Bewusstsein zurückkehrte. Bei zwei trat Unruhe und Tobsucht ein, welche durch kalte Begiessungen beseitigt wurden. Das Erbrechen dauerte im Lazareth und selbst noch bis zum folgenden Morgen fort. Die cyanotische Färbung war besonders an den Lippen hervortretend, ebenso an der Zunge. Der Puls war am folgenden Morgen noch bei 5 Kranken beschleunigt; bei einzelnen verlangsamt. Der Athem der Kranken verbreitete noch mehrere Tage einen starken Geruch nach Bittermandelöl.

Helbig I. glaubt, dass man in Frankreich das Nitrobenzin zur Liqueurfabrication verwendet, da er in Chateau Thierry wiederholt stark angetrunkene Franzosen aus der Kneipe kommen sah, welche dieselbe graublaue Färbung im Gesichte zeigten, wie die vergifteten deutschen Soldaten, und sich mit glotzendem Blicke uud dunkel lividen Lippen taumelnd nach Hause schleppten.

12. Anilin.

Lailler (Union méd. 67. p. 855) hat sehr schwere Zufälle nach der Application von chlorwasserstoffsaurem Anilin bei Psoriasis, welche er bei inveterirten Fällen versuchte, eintreten sehen. Bei einem 49jährigen Manne wurde auf Anrathen von Lutz eine Compresse, welche mit 50 Gm. einer Lösung von salzsaurem Anilin (1 : 10) befeuchtet war, auf dem linken Arm applicirt und trat anderthalb Stunden danach Erbrechen ein, das sich in der Nacht 15—20 Mal wiederholte. Die Nacht war sehr unruhig, der Urin wurde unwillkürlich gelassen und am folgenden Morgen war die Gesichtsfarbe cyanotisch, der Puls beschleunigt und sehr klein und bestand ein sehr heftiger Schmerz in den Fersen und Waden. Das Bewusstsein war nicht gestört. Am dritten Tage kehrte die Gesundheit zur Norm zurück bis auf eine sich entwickelnde Indigestion. Als zwei Tage später auf Wunsch des Patienten das Mittel in verdünnterer Lösung (1 : 20) am Knie applicirt wurde,

trat 2 Stunden später Kopfweh, Cyanose, Frostschauer, tiefer Schlaf, Aphonie, dunkle Färbung des Urins, dagegen kein Erbrechen und keine Incontinenz ein; die Krankheitserscheinungen verloren sich am folgenden Tage. Dass es sich in diesem Falle um keine Idiosynkrasie handelte, geht ans einer zweiten Beobachtung hervor, bei welcher ein 80jähriger Mann nach der Application von 100 Gm. einer Lösung von 1:50 nach 4 Stunden das Bewusstsein verlor und bei völlig freier Respiration cyanotisch wurde, welche Cyanose nach 4—5 Std. verschwand und in eine ausgesprochene Blässe unter gleichzeitigem Eintritt kalter Schweisse überging, während die Besinnung in einer Viertelstunde wiederkehrte.

13. Diazobenzol.

Die Verbindungen des Diazobenzols mit Säuren zerfallen mit ausnehmender Leichtigkeit, z. B. beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen in Stickstoff, welcher gasförmig entweicht und Carbolsäure. Bei Anwesenheit von Alkalien verläuft die Reaction etwas complicirter, indem statt freier Carbolsäure zusammengesetztere Körper entstehen, welche aber zur Carbolsäure in naher Beziehung stehen. Der Gedanke, dass eine ähnliche Umwandlung im thierischen Organismus vor sich gehen und die in der Circulation als Zwischenproduct auftretende Carbolsäure oder verwandte Substanzen therapeutische Verwerthung finden könnten, gab Veranlassung zu einer von Jaffé (Berl. klin. Wochenschr. 21, p. 250) angestellten physiologischen Prüfung des salpetersauren Diazobenzols. Dieser Körper, welcher wegen seiner ungemein heftigen explosiven Eigenschaften grosse Vorsicht erfordert, ausserdem beim Aufbewahren sich sehr leicht zersetzt, erwies sich als intensives Gift, welches zwei wesentlich verschiedene Reihen von Erscheinungen hervorzurufen im Stande ist.

1) Nach Dosen von 0,3—0,5, subcutan applicirt, sterben Kaninchen in 15—20 Minuten unter allen Erscheinungen der Asphyxie mit terminalen allgemeinen Convulsionen. Als Todesursache ergibt der merkwürdige Sectionsbefund eine reichliche Gasentwicklung im Herzen und in den Gefässen, manchmal bis in die feinsten Verzweigungen. Das Gas, welches zweifelsohne aus Stickstoff besteht, bewegt sich in grösseren und kleineren Blasen in der Blutsäule hin und her. In den Lungen und andern Organen finden sich häufig Veränderungen, welche entschieden als Folgen von Luftembolie aufzufassen sind. Bei Fröschen kommt die Gasentwicklung ebenfalls sehr leicht zu Stande, während sie bei Hunden selbst nach grossen Dosen (1,0—1,5) ausbleibt oder nur ganz minimal auftritt.

2) Erfolgt der Tod nicht durch Asphyxie, wie es bei Kaninchen nach langsamer Vergiftung häufig, bei Hunden fast immer der Fall ist, so entwickelt sich eine, an den Hinterextremitäten beginnende, allmälig vollständig werdende Lähmung der

Motilität und Sensibilität, deren Ursprung im Rückenmark zu suchen ist, da die peripherischen Nerven ihre normale Errregbarkeit für electrische Ströme behalten. Bei grossen Dosen verfallen die Thiere ausserdem in entschiedenen Sopor. Der Tod erfolgt manchmal schon nach $^1/_2$ Stunde, nicht selten erst in 12—24 Stunden. Dem ante mortem allmälig bis zum Erlöschen geschwächten und verlangsamten Herzimpuls geht bei Kaninchen und namentlich bei Hunden meistens eine schon wenige Minuten nach der Application des Giftes beginnende Beschleunigung des Pulses voraus, dessen Energie zugleich deutlich gesteigert erscheint. Bei Fröschen dagegen erzeugen kleinere Dosen sofort eine beträchtliche Verlangsamung des Pulses, grössere baldigen Stillstand des Herzens.

Die vermehrte Pulsfrequenz lässt sich gleichfalls in den Fällen der asphyctischen Reihe constatiren; sie tritt auch nach der Einspritzung des Giftes in den Magen auf und ist hier nicht selten das einzige und bald vorübergehende Intoxicationssymptom, da per os eingeführtes Diazobenzol besser und in grösseren Dosen vertragen zu werden scheint, wie nach subcutaner Injection. Das Blut fand sich bei rascher, wie bei langsamer Vergiftung schwarzoth, schlecht gerinnend. Phenol (Carbolsäure) konnte darin nie nachgewiesen werden, ebensowenig wie im Harn bei Kaninchen und Hunden, die die Giftwirkung mehrere Stunden überlebten. Auch unverändertes Diazobenzol oder bekannte Derivate desselben waren weder im Blute noch in den Secreten aufzufinden und wir besitzen daher zur Zeit nur in der Stickstoff-Entwicklung im Kaninchenblut ein Zeichen, dass das Diazobenzol im Organismus ähnliche Umwandlungen erfahren kann, wie ausserhalb desselben. In weiteren Versuchen mit schwefelsaurem Diazobenzol ist es Jaffé indess gelungen, bei Verabreichung grösserer Dosen per os Carbolsäure im Harn nachzuweisen.

14. Trimethylamin und verwandte Stoffe.

In Frankreich hat man im Laufe des Jahres 1873 die aus Russland importirte Behandlung des acuten Gelenkrheumatismus mit *Trimethylamin*, an dessen Stelle man später als constantere Verbindung das *chlorwasserstoffsaure Trimethylamin* setzte, in bedeutendem Umfange versucht, ohne dass es jedoch zu einer Einigung über den Werth oder Unwerth dieses Mittels gekommen wäre. Die Benutzung führte auch zu verschiedenen Studien über die Wirkung der genannten Verbindungen bei Thieren, welche aber gleichfalls zu keinen übereinstimmenden Resultaten führten; vielmehr stehen sich zwei Anschauungen diametral gegenüber, indem die einen das *Trimethylamin* in gleicher Weise wie Ammoniak wirkend erklären, während die anderen eine solche Analogie der Action völlig in Abrede nehmen. Die erste Ansicht wird besonders von Aïssa Hamdy, Rabuteau und Bourdel vertreten, die zweite von Laborde und Dujardin-Beaumetz,

welche für die entgegengesetzten Resultate die allerdings nicht unwahrscheinliche Verunreinigung des Trimethylamins mit Chlorammonium verantwortlich machen.

Aïssa Hamdy hat seine physiologischen und therapeutischen Versuche in einer besonderen Schrift niedergelegt, aus welcher die hauptsächlichsten Resultate in der Gazette des Hôp. 109 u. 112 mitgetheilt werden. Derselbe hat zunächst das Trimethylamin direct mit Körperbestandtheilen zusammengebracht und giebt als Wirkung an, dass es die Thätigkeit der Nerven zuerst steigere, dann aber rasch destruire, wobei die Sensibilität zuerst vernichtet werde. Diese Wirkung soll dieselbe bei Application auf die Nervenwurzeln wie auf die Nervenstämme sein; die Nervensubstanz soll dabei getrübt und das Myelin coagulirt werden. Muskeln werden durch das Medicament dunkelroth gefärbt und in einigen Minuten geht ihre Reizbarkeit nach einigen leichten fibrillären Contractionen zu Grunde; die Fasern erscheinen dann minder deutlich gestreift und feinkörnig. Das Herz verhält sich wie die übrigen Muskeln. Die rothen Blutkörperchen löst Trimethylamin rasch auf.

Bei Vergiftungsversuchen an Thieren will Aïsssa Hamdy deutlich zwei Perioden wahrgenommen haben. Die erste, welche er als Periode der Excitation bezeichnet, soll auf Reizung des Sympathicus und der im verlängerten Mark und Rückenmark belegenen Centren beruhen und sich durch grosse Irritabilität des Thieres, Contraction der feinsten Gefässe, Verlangsamung des Herzschlages und krampfhafte Muskelbewegungen, anfangs Zittern und convulsivische Stösse, später allgemeine tonische und klonische Krämpfe characterisiren; während der Krämpfe ist das Athmen irregulär und selbst theilweise aussetzend, bisweilen auch schwach und verlangsamt. Die zweite Periode, welche als die der Paralyse bezeichnet wird, deutet auf ein Gesunkensein der Hirnthätigkeit hin; die Thiere erscheinen gelähmt, bewusstlos, anästhetisch, bisweilen geht die Schmerzempfindung vor der tactilen Sensibilität verloren. Trimethylamin bewirkt diastolischen Herstillstand; der Herzschlag überdauert die Reizbarkeit der Nervencentren.

Bei Menschen fand Aïssa Hamdy als Hauptsymptome entfernter Wirkung grösserer Dosen Verlangsamung und Depression des Herzschlags, Sinken der Temperatur, Abnahme der Schmerzen (bei Rheumatismuskranken), Vermehrung der Diaphorese und Diurese bei Verminderung der Harnstoffausscheidung. Oertlich hatte es bei Application auf die Haut keinen Effect, wohl aber brachten innerlich eingeführt Gaben von 2 Gm. und darüber auch bei starker Verdünnung Brennen im Halse und Magen, sowie Diarrhoe und Darmkatarrh hervor.

Laborde (Gaz. méd. de Paris 26. 27. p. 356 und 367. und Dujardin-Beaumetz (ebend.) haben namentlich die Wirkung des salzsauren Trimethylamins mit der des Trimethylamins und der Ammoniakverbindungen verglichen. Das reine chlorwasser-

saure Trimethylamin wirkt danach im Wesentlichen dem Trimethylamin gleich, jedoch viel weniger irritirend und doppelt so schwach. Die Trimethylaminverbindung ist viel minder giftig als Ammoniakverbindungen, die übrigens auch unter einander in dem Grade ihrer Giftigkeit differiren. Nach Dujardin-Beaumetz ist z. B. Chlorammonium giftiger als kohlensaures Ammoniak; ersteres führt schon zu 2 Grm. beim Kaninchen und zu 1/2 Grm. beim Meerschweinchen rasch den Tod herbei, letzteres erst zu 0,75 Grm. beim Meerschweinchen. Chlorwasserstoffsaures Trimethylamin wird dagegen nach Dujardin-Beaumetz selbst zu 5 Grm. ohne letal zu wirken, ertragen. Laborde bezeichnet das letztere als halbmal so schwach wie das Trimethylamin und vindicirt ersterem auch eine weit geringere örtlich irritirende Wirkung, die sich beim Trimethylamin nach interner Einführung bei Hunden durch Erbrechen (nach mindestens 3 Grm. eintretend) und Gastroduodenalkatarrh zu erkennen gibt. Eine solche örtlich reizende Wirkung zeigt sich auch bei subcutaner Injection durch Bildung von Schorfen an der Einstichsstelle, sowie durch die von Laborde constatirte Hämaturie und hämorrhagische Hyperämie der Nieren. Sowohl Laborde als Dujardin-Beumetz haben nach Trimethylamin niemals Convulsionen, wie sie nach Ammoniakalien auftreten, sondern höchstens etwas Muskelzittern auftreten sehen. Auch läugnen Beide, dass, wie Rabuteau und Bourdel (Literaturverzeichn. Nr. 34) behaupten, die Einspritzung grösserer Mengen (5 Grm.) chlorwasserstoffsauren Trimethylamins in das Blut Herzstillstand bedinge. Laborde formulirt seine Ansicht über die Action des Trimethylamins dahin, dass es in physiologischen Dosen excitirend auf die Nervencentren und vorzugsweise auf das Rückenmark wirke, was sich durch Aufregung, gesteigerte Reflexaction und beschleunigte Athmung und Circulation zu erkennen gebe, während bei toxischen Dosen allgemeine Depression mit Sinken des Herzschlages und der Temperatur vorkomme und der Tod in Folge von cardiopulmonaler Asphyxie erfolge.

Was die Dosis des chlorwasserstoffsauren Trimethylamins beim Menschen anlangt, so haben Laborde und Dujardin bei ihren Rheumatismuskranken in der Regel 1—2 Grm. pro die verabreicht. Andere Aerzte, z. B. Delioux de Savignac haben viel grössere Mengen angewendet, Letzterer z. B. 3—4 Grm. beim Rheumatismus und selbst 15 Grm. bei Intermittens.

Wirkung von Neurin und Trimethylamin im Thierkörper. Gaehtgens (Dorpat. med. Ztg. IV. H. 2, p. 185) hat vergleichende Untersuchungen über die Wirkung des Neurins und seines Spaltungsproductes, des Trimethylamins, zu welchem das Neurin wie Ammoniumoxydhydrat zu Ammoniak sich verhält, auf den Thierkörper gemacht. Es ergeben sich daraus manche Analogien, aber auch Differenzen der Wirkung und namentlich wurde sicher gestellt, dass eine Spaltung des Neurins im Blute in Trimethylamin und Glycol nicht statthabe. Gähtgens ermittelte, dass

wässrige Lösungen von reinem salzsaurem Trimethylamin in die Jugularvene von Katzen injicirt, bei hinreichender Dosis, augenblicklich den Tod unter den Erscheinungen von Erstickungskrämpfen herbeiführen, während ceteris paribus bei der Anwendung der künstlichen Respiration das Leben des Thiers erhalten bleibt. Die tödtliche Wirkung wird durch einen in der Exspirationsphase, bei erschlafften Inspirationsmuskeln, erzeugten Stillstand der Athembewegungen vermittelt, wie das auch für das Neurin nachgewiesen worden ist. Es wurde ferner, ebenso wie beim Neurin, durch Einführung von Trimethylamin ins Blut, der Blutdruck in der Carotis von Katzen in höchst bemerkenswerthem Grade gesteigert. Ebenso ist Verlangsamung des Herzschlages dem Neurin und Trimethylamin in gleicher Weise eigen. Gegen die Spaltung des Neurins in Trimethylamin spricht besonders die Verschiedenheit der letalen Dosis, die für das Trimethylamin 4 mal höher als für das Neurin ist. Es braucht ferner Trimethylamin ungleich mehr Zeit, um seine ganze Wirkung auf die Bewegungscentren des Herzens zu entfalten, (an den Curven des Ludwigschen Kymographions erkannt) als Neurin. Endlich bewirken nicht tödtliche Gaben von Trimethylamin eine colossale Beschleunigung der Respiration, was bisher an Neurin nicht beobachtet worden ist.

Zum Schluss erwähnt Gähtgens die auf Scheiblers Veranlassung von Schultzen gemachte Beobachtung, dass das im Rübensafte enthaltene *Betain*, identisch mit dem von Liebreich künstlich dargestellten Oxyneurin, selbst bis zu 1 Grm. direct in das Blut von Kaninchen gebracht, ganz wirkunglos bleibt. Die Substitution 2H durch 1O im Moleküle des Neurins muss daher in diesem Falle von höchst bemerkenswerthen Veränderungen der physiologischen Wirkung gefolgt werden.

Amylamin. — *Chlorwasserstoffsaures Amylamin* wirkt nach Dujardin-Beaumetz (Compt. rend. LXXVII. 21, p. 1247) bei Säugethieren in kleinen Dosen stark herabsetzend auf die Pulsfrequenz und minder ausgeprägt auch auf die Temperatur und bedingt in grösseren Mengen tonische und klonische Krämpfe, Drehbewegungen und Tod in kurzer Zeit, selbst in 18 Minuten. Die tödtliche Dosis beträgt bei Meerschweinchen, 1 Cgm., bei Kaninchen 5 Cgm. und bei mittelgrossen Hunden 1 Gm. Die herabsetzende Wirkung auf Puls und Temp. tritt nach $1/2$—1 Gm. auch beim Menschen in ausgeprägter Weise auf und schien die Anwendung im Typhus gute Resultate zu liefern.

Ammoniumbasen. — Die schon vor mehreren Jahren von Crum Brown und Fraser bei ihren bekannten Arbeiten über Methylstrychnin und verwandte Basen gefundene Thatsache, dass die *Ammoniumbasen* (Tetramethylammonium, Tetramylammonium) nach Art des Curare wirken, während die Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen nach Art der Ammoniaksalze wirken, wärmt Rabuteau (Compte rend. LXXVI. 14, p. 887) als neue eigene Entdeckung auf.

b) Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreichs.

1. Fungi.

Amanita muscaria. — Cosserat (Union médic. 131 p. 714) macht Mittheilungen über zwei Fälle von Vergiftung durch den Fliegenschwamm (fausse oronge), welche in Charmes-sur-Moselle vorkamen und beide mit Genesung endigten. Die Symptome sind in diesen beiden Fällen cerebrale. Bei der einen Patientin constatirte Cosserat tiefes Coma mit totaler Insensibilität der Haut und Erschlaffung der Muskeln, Kälte der Extremitäten, Erweiterung der Pupille, epileptiforme Convulsionen, Trismus, kleinen fadenförmigen Puls und kurze stertoröse Respiration; die Erscheinungen waren etwa 3 Stunden nach der Mahlzeit, bei welcher die Patientin nur wenig Pilze genossen haben soll, eingetreten. Bei der zweiten Kranken, einem jungen Mädchen, traten die Vergiftungserscheinungen gleich nach der Mahlzeit ein, dieselbe fühlte sich wie betrunken und kurze Zeit danach gerieth sie in heftige Aufregung, so dass sie im Hemde im Hause umherlief, den Kopf an die Wand stiess und wie eine Besessene schrie; dann trat auch bei ihr Coma ein. Unter entleerender und excitirender Behandlung kehrte das Bewusstsein in etwa 6 Stunden wieder. Dr. A. Chevreuse (a. a. O.) hat in Charmes-sur-Moselle vor 12 Jahren 4 ganz ähnliche Fälle von Vergiftung durch dieselbe Pilzart beobachtet, ist aber der Ansicht, dass die klimatischen Verhältnisse, besonders die Folge von starker Hitze und lange anhaltendem Regen, auf den sonst unschädlichen Kaiserpilz eingewirkt und denselben giftig gemacht haben. Eine solche Hypothese muss bei der Leichtigkeit, womit der Fliegenschwamm mit der als oronge vrai bezeichneten Amanita caesarea verwechselt wird, als unzulässig bezeichnet werden.

Amanita bulbosa. — Eine Vergiftung durch diesen Pilz, welche 5 Personen das Leben kostete, beschreibt Carayon (Gaz. des Hôp. 140. p. 1146). Da die Pilzspecies sich in diesem Falle mit Sicherheit feststellen lässt, gewährt dieselbe einen neuen Beweis für die Nichtidentität des toxischen Princips in der vorgenannten Pilzart und in dem Fliegenpilze. Es handelte sich um 5 Soldaten in Laon, welche zusammen ein Gericht gekochter Pilze verzehrt hatten. Bei allen stellten sich die Erscheinungen sehr spät, nämlich 11 Stunden nach dem Genusse der Pilze ein und bestanden in Cholera ähnlichen Ejectionen nach oben und unten, mit nachfolgendem Collapsus, ohne jede Beimischung von nervösen Symptomen. Von den Erkrankten starben 2 am zweiten und 3 am dritten Tage nach dem Auftreten der Vergiftungserscheinungen, der fünfte bekam nach anscheinender Besserung Blutspeien und ging einige Tage später zu Grunde. Bei der Section

wurde intensive Entzündung des Magens u. des Darmes constatirt, die Schleimhaut war äusserst leicht ablösbar und mürbe, die Darmfollikel geschwellt und bei dem zuletzt Verstorbenen befanden sich die gesammten Wandungen des Magens und Oesophagus in einem Zustande hochgradiger Erweichung, von welcher vielleicht die gleichfalls beobachtete Lungenentzündung, welche in den dem erweichten Oesophagus zunächst belegenen Partien am intensivsten war, ihren Ausgang genommen hatte. Ausserdem ergab die Section dunkle und flüssige Beschaffenheit des Blutes im Herzen, Blutfülle der Gehirngefässe und der Sinus der harten Hirnhaut, so wie in 3 Fällen vollständige Leere der Blase. Auch eine alte Frau, welche nicht von den Pilzen, sondern nur Kartoffeln gegessen hatte, die mit den giftigen Schwämmen gekocht waren, erkrankte in analoger Weise, wurde aber wieder hergestellt.

Mutterkorn. — Ueber das *wirksame Princip* des Mutterkornes hat Wernich (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 58) Versuche angestellt, welche zwar nicht zu einer Isolirung desselben führten, aber doch über die Natur desselben eine neue Ansicht als wahrscheinlich erscheinen lassen. Wernich constatirte zunächst, dass das active Princip des Mutterkornes sich nicht im Aether und absolutem Alkohol löst, und dass der wässrige Auszug des Mutterkornes sich von den den wirksamen Körper begleitenden schleimigen und anderen Verunreinigungen durch Dialyse befreien lässt. Aus einem solchen gereinigtem Auszuge lässt sich das wirksame Princip nicht durch Ammoniak, wohl aber durch starke Säuren ausfällen, worauf Wernich die Ansicht stützt, dass dasselbe kein Alcaloid sei, sondern den Charakter einer Säure trage. Zur Controle der Wirksamkeit dienten in Wernich's Versuchen die Veränderungen in den Gefässgebieten durchsichtiger Froschtheile.

Köhler und Eberty (Lit. Vzchn. Nr. 35) gelangten bei physiologischen Versuchen durch Secale cornutum zu folgenden Resultaten: Die durch Secale cornutum bewirkte Verminderung der Pulsfrequenz ist durch eine directe Einwirkung desselben auf die Vagus-Endigungen im Herzen bedingt. Die Vagusursprünge werden dabei nicht in Mitleidenschaft gezogen und der Vagus wird überhaupt bis zum Tode hin durch Secale nicht paralysirt. Zufolge der Ergotin-Injection steigt die Pulswelle. Das Ergotin gibt Anlass zu Arhythmie der Herzbewegung. Die durch dasselbe hervorgerufene Blutsteigerung ist nicht peripheren Ursprunges, sondern beruht auf einer directen Einwirkung des in die Blutbahn gelangten Ergotins auf das vasomotorische Centrum. Diese Erregung des eben genannten Centrum macht, wie die nach Reizung peripherischer sensibler Nerven (Saphenus) zu Stande kommende (reflectorische) Blutdrucksteigerung beweist, bis zum Tode des Thieres hin, einer Paralysirung nicht Platz.

2. Zingiberaceae.

Nach Buchheim (Arch. d. Path. H. 1. p. 1) enthalten die *Paradieskörner* und der *Ingwer* als scharfes Princip eine dem Cardol ähnliche Substanz. Dieselbe bildet eine ölige Flüssigkeit von sehr scharfem, pfefferartigem Geschmache, welche sich in Wasser fast gar nicht, dagegen leicht in Weingeist, Aether, Chloroform und Petroleumäther löst. Auch in starker Kalilauge ist sie löslich, doch gelang es nicht, feste Verbindungen mit Basen damit herzustellen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat gibt sie keine alkalisch reagirenden Dämpfe. Bei trockner Destillation entsteht einAldehyd, vielleicht Oenanthol. Den aus den Paradieskörnern erhaltenen Stoff hat Buchheim Paradisol genannt.

3. Orchideae.

Vergiftung durch Vanille-Eis. In Berlin sind in der Nacht vom 28. auf den 29. August nach Mittheilungen von Rosenthal, Veit und Kalischer in der Berliner medicinischen Gesellschaft (Berliner klin. Wochenschr. 51) mehrere Personen, welche von einem bestimmten Orte Vanille-Eis gegessen hatten, unter choleriformen Erscheinungen erkrankt; doch wichen die Symptome dadurch ab, dass der Magenschmerz andauernder und die Erholung langsamer war, so dass in einem Falle die Abgeschlagenheit mehrere Wochen dauerte.

Eine von Prof. Henoch bei dieser Gelegenheit mitgetheilte „Epidemie" durch Vanille-Eis aus früherer Zeit, deren Opfer er selbst geworden, bietet einige Abweichungen, indem dabei weder Magen- noch Darmschmerzen vorkamen, die Stühle waren wässrig wie bei Cholera. Unter gleichen Erscheinungen erkrankten im Ganzen 16 Personen derselben Gesellschaft, in welcher ausser dem Vanille-Eis noch andere Eissorten gereicht waren; es erkrankten indess nur solche, welche Vanille-Eis gegessen hatten. Der Durchfall dauerte bei H. 4 Stunden. Von dem Conditor wurde versichert, dass schon seit Monaten dieselbe Art Vanille-Schoten benutzt würden, ohne dass Vergiftungen vorgekommen seien. Die vorgezeigten Schoten waren reichlich mit Krystallen besetzt. Auffallend war, dass diejenigen Personen besonders heftig erkrankten, welche die der Form benachbarten Eispartien gegessen hatten, so namentlich das Dienstpersonal, welches die Form ausgekratzt hatte, um die daran haftenden Eisstücke zu geniessen. Hier waren die Erkrankungen so heftig, dass man einen letalen Ausgang befürchtete. Dieser Umstand schien für Metallvergiftung zu sprechen. Die Conditoren, die im Hause das Eis in Zinngefässen bereiten, ausser dem Hause aber Kupferformen verwenden, gaben das Vorkommen von Aerugo in solchen Formen zu. Es liess sich demnach auch in diesen Fällen nicht mit Gewissheit über den eigentlichen giftigen Körper urtheilen.

Von bleihaltigen Fruchteis war bereits früher die Rede. Dass aber bei Vanille-Eis-Vergiftung die Vanille der Träger des Giftes sein kann, beweist ein von Fränkel (a. a. O.) in seiner Familie beobachtete Vergiftung *durch eine Vanille enthaltendes Gericht, welches nicht Eis war*, wobei diejenigen Personen, welche am meisten genossen hatten, auch am heftigsten erkrankten. Die Speise war eine Mehlspeise von äusserst einfacher Composition und in einem Porzellangefässe gemacht.

Bleihaltiges Fruchteis wurde von H. Bullot beobachtet. Ein Conditor glaubte, dass ein Gehülfe, welchem gekündigt worden war, Gift in das Vanilleeis gemischt habe. Letzteres sah schon an der Oberfläche bläulich und wie mit feinen Russpartikelchen bestreut aus. Doch war weder Blei vorhanden, noch traf den Gehülfen irgend welche Schuld, sondern es fand sich, dass das Eis mit feinen, aus dem zinnernen Gefässe, welches zum Frappiren des Eises dient, herstammenden, metallischen Bleitheilchen vermengt war. Der Bleigehalt war vorliegenden Falles sehr bedeutend und würde es, wenn die toxische Substanz eine einladende Farbe, z. B. Kirsch- oder Himbeerroth gehabt hätte, jedenfalls zu ernstlichen Unglücksfällen gekommen sein. Es beweist dieser Fall die Gefährlichkeit bleihaltiger Zinngefässe zu Haushaltungszwecken aufs Neue. Nach Payen und Binsof bringt schon eine Legierung von Blei : 90 Zinn, da beim Contact mit sauren Speisen viel Blei in Lösung geht, ernste Gefahren. Roussin hält höchstens einen Bleigehalt von 5 Proc. für statthaft. (L'Art médical 1872. Archiv für Pharmacie, Sept. 1873 p. 260.)

4. Polygoneae.

Rheum. — Das Auftreten von *Oxalsäuresteinen* nach dem längeren Gebrauche von Rhabarber, der bekanntlich reichlich oxalsauren Kalk enthält, beobachteten Bidenkap und O. Lind (Norsk. Magaz. for Lagev. III. 3. Fövh. p. 102) bei mehreren Personen.

5. Thymeleae.

Daphne Mezereum. — Nach Buchheim (Arch. d. Pathol. 1872. H. 1 p. 1) enthält das ätherische Seidelbastextract eine dem Euphorbon ähnliche Substanz und ein fettes Oel, welche beide mit der scharfen Wirkung nichts zu thun haben, dann ein gelbbraunes glänzendes, nicht krystallinisches Harz, dass sich in Aether und Weingeist leicht, in Petroleumäther fast gar nicht löst und dessen spirituöse Lösung mit essigsaurem Blei nur eine leichte Trübung gibt. Es ruft in spirituöser Lösung nach einiger Zeit Brennen und Kratzen auf der Rachenschleimhaut von stundenlanger Dauer hervor, zieht bei grösserer Dosis Blasen im Munde und erregt in Pulverform heftiges Niesen. Aus demselben entsteht bei Behandeln mit Kali ein dunkelbraunes, glänzendes, in alkoholischer Lösung bitter schmeckendes Harz mit sauren

Eigenschaften, Buchheims Mezereinsäure, die sich sehr leicht auch ohne Einwirkung von Alkalien bildet und sowohl in ätherischem Extracte als noch mehr im alkoholischen Extracte der Seidelbastrinde sich findet.

6. Euphorbiaceae.

Wirksames Princip des Euphorbiumharzes. — Nach Buchheim (Arch. d. Pathol. 1872 H. I p. 1) ist nicht das Euphorbon, wie dies auch Ref. (Pflanzenstoffe p. 730) neuerdings gefunden, das scharfe Princip des Euphorbiumharzes, sondern die nach Entfernung des indifferenten Harzes mittelst Benzin übrig bleibende Harzmasse, welche sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in Petroleumäther und fetten Oelen löst. Dieselbe ist in Pulverform auf der Epidermis ziemlich indifferent, bedingt aber in geringster Menge Niesen und selbst heftiges Nasenbluten, in kleineren Dosen Erbrechen und Durchfall (Euphorbon bleibt zu 5 Gm. ohne Einfluss auf dem Tractus), in grösseren Dosen Darmentzündung, in alkoholischer Lösung an zarteren Hautstellen (Gesicht) entzündliche Hautaffection und im Munde brennendes Gefühl, das besonders auf der Rachenschleimhaut stundenlang anhält, in Wunden und Geschwüre heftigen Entzündung bis zu brandiger Zerstörung. Eine weingeistige Lösung des Harzrestes wird durch Kalihydrat in der Kälte und noch rascher in der Wärme braun und gibt in Wasser geschüttet und mit Säure übersättigt einen reichlichen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet eine dunkelbraune pulverige Masse von widerlich bitterem Geschmack, aber ohne Schärfe darstellt. Aus demselben lässt sich mit Aether eine von Buchheim als Umwandlungsproduct von Euphorbon angesehene terpenthinartige Masse ausziehen, die Hauptmenge löst sich in Weingeist mit dunkelbrauner Farbe, dagegen wenig in Aether und zeigt alle Eigenschaften einer Säure. Diese Euphorbiumsäure löst sich in verdünnter Kalilauge, wird aber durch den geringsten Ueberschuss von Kalilauge oder durch Zusatz von Kochsalz präcipitirt. Sie ist in der Drogue nicht präformirt (in einer mit kaltem Weingeist bereiteten Euphorbiumtinctur gibt alkoholische Bleizuckerlösung keinen Niederschlag), scheint sich beim längeren Aufbewahren der Tinctur zu bilden und constituirt den Niederschlag in der nach Entfernung des Euphorbons mit Benzol ätherischen Lösung des Harzes.

Wirksames Princip des Ricinus- und Crotonöls. — Buchheim (Arch. d. Pathol. H. I. p. 1) ist in Folge neuer Untersuchungen zu der Anschauung gelangt, dass die scharfe und purgirende Wirkung des Ricinusöls der Ricinölsäure und nicht einer dieselbe hartnäckig begleitenden Verunreinigung zukommt. Die Mutterlauge von ricinolsaurem Barium enthielt ausser etwas Cholesterin nur noch eine geringe Menge einer gelblich gefärbten öligen Säure, welche wohl als ein bei der Verseifung des Oels ge-

bildeten Umwandlungsproduct der Ricinölsaure anzusehen ist und sich durch die Leichtlöslichkeit des Bariumsalzes mit Aether von dieser unterscheidet. Diese Säure schmeckte fast gar nicht scharf und war unwirksam.

Das Ricinusöl ist fast reines Ricinolsäure-Glycerid, dem nur Spuren von Stearin und Palmitin, so wie von Cholesterin beigemengt sind. Dasselbe enthält keinen *scharfen* Stoff vorgebildet, ein solcher entsteht erst, so bald Ricinolsäure aus ihrer unwirksamen Glycerinverbindung abgespalten wird.

Im Crotonöl ist nach weiteren Versuchen von Buchheim das Crotonol von Schlippe Träger der Wirkung auf die Haut und auf den Darm, doch ist dieser Stoff eine Säure, welche theilweise frei in dem käuflichen Crotonöl sich findet, theilweise als Glycerid in demselben vorkommt und durch Verseifung des Oels, wie solche unter dem Einflusse des Darmsaftes und Pankreassaftes statthat, freigemacht wird. Das Crotonöl ist nach Buchheim ein Gemenge verschiedener flüchtiger Fettsäuren, (Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure und Tiglinsäure), welche nur 1 Proc. des Oels ausmachen und durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die nichtflüchtigen Säuren gebildet anzusehen sind. Von Säuren aus der Reihe der fetten Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure) von Oleinsäure und von der als Träger der Wirksamkeit des Oels bezeichneten und Crotonolsäure genannten Säure, neben welchen sich nach Buchheim Cholesterin findet. Die Crotonolsäure, welche beim Kochen mit überschüssigem Kali sich in eine braune bitterschmeckende und mit Aether unlösliche Harzmasse verwandelt, scheint nach Versuchen von Buchheim mit der Ricinolsäure im nahen Zusammenhange zu stehen. Die folgenden Versuche beweisen, dass. die Crotonolsäure mit der Ricinolsäure in nahem Zusammenhange steht. Beide geben bei der trocknen Destillation der neutralen Natriumsalze Oenanthol, beim Kochen mit Salpetersäure Oenanthylsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat spaltet sich die Ricinolsäure in Oenanthol und Sebacylsäure, bei Crotonolsäure in Oenanthylsäure und eine der Korksäure nahestehende Säure, Crotonylsäure. Beide Säuren werden sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien verändert, die Ricinolsäure allerdings nur schwierig, die Crotonolsäure dagegen sehr leicht, so dass sie schon bei einem ganz geringen Ueberschuss an Alkali und bei sehr gelinder Wärme sich dunkel färbt. Diese Eigenschaften machen es wahrscheinlich, dass die Ricinolsäure und Crotonolsäure in eine und dieselbe chemische Gruppe gehören, zu welcher wahrscheinlich auch die purgirenden Oele verschiedener anderer Euphorbiaceen Repräsentanten liefern, wie namentlich das Oleum Curcadis, das bei Behandeln mit Kalihydrat ähnliche Producte wie Ricinusöl liefert, eine analoge Säure zu enthalten scheint.

7. Piperaceae.

Wirksame Bestandtheile im schwarzen Pfeffer und einigen anderen scharfen Stoffen. — Nach Buchheim (Arch. f. pathol. Anat. LIII. H. 1 u. 2. p. 1) findet sich im schwarzen Pfeffer neben dem Piperin noch ein zweites Alkaloid, welches er als ***Chavicin*** bezeichnet und das sich durch grössere Löslichkeit in Aether und geringere Neigung zum Krystallisiren auszeichnet. Das Piperin spaltet sich bei Behandlung mit kaustischen Alkalien unter Aufnahme von Wasser in eine flüchtige Base, das Piperidin, $C_5H_{11}N$ und Piperinsäure, $C_{11}H_{10}O_4$. Das Piperidin ist als Ammoniak aufzufassen, in welchem 2 Atome H durch die Kohlenwasserstoffe C_4H_7 und CH_3 ersetzt sind, während im Piperin noch das dritte Wasserstoffatom durch den Rest der Piperinsäure vertreten ist. Chavicin spaltet sich mit alkoholischer Kalilösung in Piperidin und eine von der Piperinsäure wesentlich verschiedene Säure. Ebenso findet sich im Kraute von Spilanthes oleracea und in der Radix Pyrethri ein bisher als scharfes Harz bezeichnetes Alkaloid, Pyrethrin, welches sich in Piperidin und eine dritte besondere Säure spaltet. Alle diese Stoffe, welche Piperidin darstellen, in welchem das eine Wasserstoffatom durch den Rest einer Säure vertreten ist, sind scharf, während die Piperidinsalze wie Ammoniaksalze wirken und die Säuren unwirksam sind. B. vermuthet, dass auch in anderen unter sich ähnlich wirkenden Alkaloiden sich eine gleiche Kernbasis und verschiedene Säurereste finden, was bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnte, da bei den chemischen Spaltungen von Morphin u. s. w. die Kernbasis selbst Veränderungen erleidet.

8. Laurineae.

Laurus Camphora. — Einen günstig verlaufenen Fall von Intoxication mit Kampher theilt Menzies (Edinb. med. Journ. p. 1004) mit. Eine Dame nahm aus Versehen etwa 20 Gran in alkoholischer Lösung und bekam danach sofort einen epileptischen Anfall, welchem Coma mit kleinem Pulse nachfolgte. Unter Anwendung von äusseren Reizmitteln und starkem Kaffee verloren sich die Erscheinungen. Ob es sich in diesem Falle um eine Idiosynkrasie handelt, wie Menzies annimmt, muss dahin gestellt bleiben.

George Johnson und Herrmann Weber (Brit. med. Journ. Nov. 22. p. 617) weisen auf die Gefahren einer in England jetzt bei Erkältungen sehr populären homöopathischen Camphorsolution, ***Epp's concentrated solution of camphor***, welche eine Lösung von 17 Th. Campher in 1¼ Th. Spiritus darstellt, hin. Dieselbe veranlasste wiederholt schwere Intoxication. So sah Weber einen Fall, wo ein Gentleman, der 5—8 Tropfen 3—4 Mal binnen 24 Stunden nahm, wiederholt Nausea, Kopfweh und

Schmerzen in Hals, Schultern und Armen bekam, welche länger als eine Woche anhielten. Schwerer sind die von Johnson beobachteten Fälle. So bekam eine 20jährige Frau nach 25 Tropfen Erbrechen blutig gefärbter Flüssigkeit, heftige Magenschmerzen, mehrstündiges Coma mit epileptischen Krämpfen, mehrtägige partielle Paralyse und 6 Wochen lang anhaltende Nervosität. Ein Geistlicher, der 8 Dosen von 3 Tropfen alle 5 Minuten nahm, bekam die heftigsten Kopfschmerzen, musste mehrere Tage lang das Bett hüten und konnte 2 Monate lang nicht predigen. Ein 19jähriges Mädchen, das mehrere Theelöffel voll gegen Diarrhoe nahm, bekam mehrtägiges Coma und dann nervöse Symptome.

Weit weniger intensiv waren die Vergiftungssymptome in einem von Klingelhöffer (Berl. klin. Wochenschr. 35) mitgetheilten Falle, wo eine Frau einen Kaffeelöffel voll gepulverten Kampher, entsprechend etwa 2 Gm., in etwa 1/4 Schoppen Wasser suspendirt aus Versehen verschluckte und danach sehr bald Schwindel dann Brennen in der Magengegend, Aufstossen nach Kampfer riechender Dämpfe, heftigen Durst, Erbrechen nach dem Genusse von schwarzen Kaffee, Ameisenkriechen in den Extremitäten, Zittern und Zucken einzelner Muskelgruppen, Blässe des Gesichts und Sinken der Temperatur bei kleinem, beschleunigtem, unregelmässigem Pulse bekam, ohne das Bewustsein zu verlieren und wo die Genesung in 24 Stunden erfolgte. Offenbar ist die Differenz zwischen diesem und den englischen Fällen durch die Darreichungsform bedingt, indem bei Klingelhöfer's Patientin der gepulverte Kampfer nur langsam gelöst und resorbirt wurde. Zu erwähnen ist in diesem Falle, dass 6 1/2 St. nach dem Verschlucken des Kamphers der Athem einen ausgeprägten Kamphergeruch besass.

9. Scrophularineae.

Digitalis purporea L. — Görz (Litvrzchnss Nr. 43) hat es versucht, nach dem Verfahren von Nativelle das krystallisirte Digitalin darzustellen, erhielt jedoch eine krystallinische Substanz, welche auf das Herz der Frösche ohne jeden Einfluss war, während, wie Görz sich durch eigenen Versuch überzeugte, das Digitalin von Nativelle, wie solches der Pariser Handel bietet, in sehr starker Weise herzlähmend wirkte, so dass 1 Mgm. systolischen Herzstillstand in 22 Min. hervorbrachte. Görz sucht den Grund für das Misslingen seiner Darstellung in der Ungenauigkeit der Angaben über Nativelle's Verfahren und hält die von ihm isolirten Krystalle für identisch mit der von Nativelle als substance crystallisée inerte bezeichneten, von Andern Digitin genannten Substanz; möglicher Weise könnte aber auch der Grund darin belegen sein, dass Görz deutsche Fingerhutblätter zur Darstellung benutzte.

Das *Digitaleïn* von Nativelle ist nach Görz wie das Digitin ein stickstofffreier Zuckerpaarling und scheint seiner chemischen Zusammensetzung nach mit dem Digitin in genetischen Zusammenhange zu stehen, da nur der Wasserstoffgehalt verschieden ist, indem das Digitaleïn zwei Atome Wasserstoff weniger enthält. Letzteres ist keineswegs eine neue Entdeckung Nativelles, sondern höchst wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Walz früher als Digitasolin bezeichnet hat und ist er auch zweifelsohne das eigentlich Wirksame im deutschen Digitalin des Handels, welchem noch andere in Wasser lösliche Digitalisstoffe beigemengt sind. Ist letzteres der Fall und ist das deutsche Digitalin nur ein unreines Digitaleïn, so muss ersteres natürlich von letzterem in seiner Wirksamkeit übertroffen werden. Das geht nun auch zur Evidenz aus den Versuchen von Görz hervor, nach welchen schon $1/2$ Mgm. Digitaleïn bei einem Frosche Herzstillstand bedingt, während dazu die doppelte Menge Merck-sches Digitalin erforderlich ist. Aber das Digitaleïn wirkt auch entschieden stärker als das krystallinische Digitalin von Nativelle, indem es zu einem Mgm. bei Fröschen den Herzstillstand in 13—19 Minuten, also weit rascher als Nativelle's Präparat herbeiführt. Da nun nach Görz Selbstversuchen die pulsvermindernde Wirkung der Digitalis dem Digitaleïn in ausgesprochenem Masse zukommt, hält er sich für berechtigt, dieses und nicht Nativelle's Digitalin für das active Princip der Fingerhutblätter anzusehen.

Bei keinem der von Görz mit Digitaleïn per os getödteten Säugethiere fand sich entzündliche Reizung im Magen oder Darm und auch bei Görz selbst trat während der Dauer seiner Selbstversuche weder Erbrechen noch sonstige Störung in den Digestionsorganen hervor. Görz nahm 10 Tage lang Pillen von 1 Mgm. Digitaleïn in steigender Gabe, von 1 Mgm. anfangend und bis 5 Mgm. pro die zunehmend. Die Pulsfrequenz betrug in den Tagen vor dem Versuch Morgens 8 Uhr im Bett 54 Schläge in der Minute, blieb in den ersten 3 Tagen unverändert, fiel aber von da ab stetig und sank an den Tagen, wo die höheren Dosen (5 Mgm.) eingenommen wurden, auf 44 und 43 Schläge; der Puls wurde dabei immer voller und kräftiger, aber auch sehr leicht erregbar, so dass er nach sehr mässiger Bewegung zuweilen sehr bedeutende Frequenzzahlen (128) darbot. Auch in der ersten Woche nach Beendigung der Versuche, bei welchen im Ganzen 35 Mgm. genommen waren, blieb die Pulszahl eine geringere. Von Nebenerscheinungen beobachtete Görz bitteren Geschmack, leichtes Kopfweh und Appetitmangel, manchmal Schwächegefühl und Druck im Epigastrium.

10. Solaneae.

Atropa Belladonna L. — Zur *Casuistik der Vergiftung mit Atropin und atropinhaltigen Substanzen* bringt Bauer im Würtemb.

medicin. Correspondenzbl. einen nicht uninteressanten Beitrag durch einen in etwa 24 Stunden tödtlich verlaufenen Fall von Vergiftung eines anderthalbjährigen Knaben durch die Beere der Tollkirsche. Das Kind scheint davon nur 9 Stück genommen zu haben, von welchem die Fruchtschale in Folge eines gereichten Brechmittels wieder ausgeworfen wurde, wenigstens fanden sich bei der Section keine Fruchtschalen mehr, sondern ausschliesslich und zwar nur im unteren Theil des mittleren Drittels des Dünndarms der Beereninhalt, welcher sich hauptsächlich durch die rundlichen plattgedrückten kleinen Samen characterisirte. Symptomatologisch ist in dem betreffenden Falle bemerkenswerth, dass die Pupillenerweiterung kurz vor dem Tode und bei der Section minder stark als in den ersten Stunden der Vergiftung war, woraus Bauer den Schluss zieht, dass die durch Atropin hervorgebrachte Pupillenerweiterung auf der Reizung des Sympathicus beruhe, welche das erste Stadium der Atropinvergiftung characterisire und sich durch den kleinen, kaum fühlbaren Puls, die Blässe der äusseren Bedeckungen und der Schleimhäute und die auf Contraction der Gefässwandungen zurückführende fehlende Injection der Bindehaut deutlich zu erkennen gebe, während im späteren Verlaufe letaler Atropinvergiftung in Folge beginnender Paralyse der vasomotorischen Centren hohe Pulswelle, stark geröthete Haut und Schleimhaut, sowie Injection der Bindehaut, sich manifestiren. Bei der Section wurde sehr auffallend frühe und starke Verwesung und Hyperämie des Gehirns besonders an der Basis constatirt.

Sehr interessant ist eine von Morel (Annales de la Soc. de méd. de Gand. Sept. p. 131) mitgetheilte Vergiftung von drei Personen durch einen Thee aus Belladonnablättern, welche von einem Kräuterhändler als vorzüglicher Kräuterthee verkauft waren, wegen der therapeutischen Schlussfolgerungen, welche Morel daraus gezogen hat. Aeussere Hautreize hatten nicht den mindesten Erfolg. Brechweinstein wirkte nur in dem Falle emetisch, wo die Sensibilität noch vorhanden war, nicht aber bei schon eingetretenem Coma; bei aufgehobenem Schluckvermögen empfiehlt er Tartarus stibiatus durch die Nase zu administriren, wonach übrigens in einem seiner Fälle Pustelbildung und in Folge davon kleine Blutungen aus der Nase vorkamen. Starker Kaffee hatte keine günstige Wirkung und steigerte die Nausea, ohne brechenerregend zu wirken. Von Jodkalium bedingte der erste Esslöffel geringes Erbrechen, die übrigen halfen nichts, ja sie riefen, wie Morel meint, bei dem einen Kranken Zeichen von Jodismus (Schmerzen des Gesichts, der Orbitae, der Nase und des Mundes) hervor und verhüteten in einem anderen nicht den Uebergang in Coma. Subcutane Morphininjection (zu 2 Cgm. bei einem 12jährigen Mädchen) wirkte modificirend auf den Puls, der dadurch verlangsamt wurde, doch wagte Morel keine weiteren Dosen anzuwenden. Dagegen hatte das *Tannin* einen ganz vorzüglichen Er-

folg, so dass der damit behandelte schwere Intoxicationsfall rascher als ein minder schwerer endete.

Als ein besonderes Symptom der Atropinvergiftung führt Morel nach seinen Beobachtungen Laryngitis an, durch rauhe Stimme und glashelle Sputa characterisirt, ausserdem Verminderung der Urinsecretion bei gleichzeitig vorhandenem Harndrange. Im Urin wurde auf chemischem und physiologischem Wege Atropin nachgewiesen.

In England hat einiges Aufsehen die von Sidney Ringer (Lancet, Sept. 27. p. 469) berichtete Intoxication von Dr. Sharpey gemacht, welcher aus Versehen statt Chininlösung 80 Tropfen einer Atropinlösung von nicht angegebener Stärke nahm und danach unter den gewöhnlichen Erscheinungen (Steigerung des Bewegungstriebes, Illusionen und Hallucinationen) erkrankte; doch wurde die Affection erst spät erkannt, da die Dimension der Pupillen wegen kürzlich stattgehabter Staaroperation nicht genau constatirt werden konnte. Dr. Sharpey hat über seine subjectiven Empfindungen während der Intoxication a. a. O. Kunde gegeben, worauf wir uns hinzuweisen beschränken müssen.

Reaction auf Atropin. — Die Reaction von Herbst und Pfeiffer, Eintragen von Atropin in ein erhitztes Gemenge von Kaliumbichromat oder molybdänsaurem Ammoniak mit concentrirter Schwefelsäure und Einspritzen von Wasser in die erhitzte Masse, worauf ein angenehmer Blumengeruch eintritt, ist nach H. Brunner (Archiv d. Pharmacie, April, 348) von Zufälligkeiten nicht unabhängig. Dagegen tritt der characteristische Blumenduft unfehlbar ein, wenn man auf einige Krystalle Chromsäure in einer kleinen Porzellanschale etwas Atropin bringt und nun so lange erwärmt, bis die Chromsäure durch beginnende Reduction zu Chromoxyd grüne Farbe annimmt. Auch kommt der Blumengeruch zum Vorschein, wenn man auf Atropin etwas Phosphorsäureanhydrid bringt und Wasser anfspritzt, besonders beim Erhitzen.

Datura Stramonium L. — L. Wittmann (Zeitsch. f. Kindelhilk. VI. 2. p. 178) beobachtete die Vergiftung eines 6jährigen Mädchens mit Stechapfelsamen, welche in den Stühlen aufgefunden wurden. Als besonders auffallendes Symptom erwähnt Wittmann gesteigerte Empfindlichkeit längs der Wirbelsäule, so dass der leiseste Druck, besonders am Halssegmente, zu Anfälle von Schreien und Toben führte.

Hyoscyamus niger. — Ueber die *Wirkungen des Hyoscyamins und seiner Spaltungsproducte*, des *Hyoscins* und der *Hyoscinsäure*, daneben auch über die Effecte der *Spaltungsproducte des Atropins*, der *Tropasäure* und des *Tropins* hat Moritz Hellmann im physiologischen Laboratorium zu Jena an Thieren experimentirt und ist dabei zufolgen den Resultaten gelangt, welche als um so werthvoller anzusehen sind, als die Reinheit der Präparate durch Prof. Reichardt verbürgt wird. Die Versuche und

deren Ergebnisse sind in Hellmann Inaugural-Dissertation (Litrvrzchnss. Nr. 51) publicirt.

1) Hyoscinsäure und Tropasäure sind in Form von Natronsalz zu 1—2 Cgm. gegeben, bei Kaninchen ohne jede Wirkung auf Herzthätigkeit, Reflexerregbarkeit, Erregbarkeit der motorischen Nerven, Pupillenweite und Respiration.

2) Das Hyoscyamin wirkt dem Atropin analog; es lähmt die peripherischen Vagusendungen im Herzen, setzt die Erregbarkeit der motorischen Nerven herab, ebenso die Reflexerregbarkeit, indem es wahrscheinlich die sensibeln Nervenendigungen der Haut lähmt, bedingt Pupillenerweiterung in chemisch nicht mehr nachweisbarer Menge und verlangsamt die Respiration bei Fröschen, während es bei Säugethieren anfangs ebenfalls retardirend, später beschleunigend wirkt.

3) Hyoscin lähmt bei Kaninchen die Vagusendigungen, bewirkt aber keine Pupillenerweiterung; bei den mit Hyoscin vergifteten Fröschen fehlt das Stadium der erhöhten Erregbarkeit der motorischen Nerven während des Absterbens und wird die Respiration verlangsamt und schliesslich aufgehoben. Verminderung der Reflexerregbarkeit scheint bei Fröschen nicht stattzufinden.

4) Das Tropin, von welchem Fraser bereits früher dargethan hat, dass es bei Säugethieren durch Lähmung der Herzendigungen des Vagus die Herzaction beschleunige, steigert auch bei Fröschen die Zahl der Herzschläge, verhindert wie Hyoscin die Erhöhung der Erregbarkeit der motorischen Nerven während des Absterbens nnd setzt die Respirationsfrequenz herab. Auf die Pupille ist es, wie schon Fraser angab, ohne Einfluss und gleicht hierin, wie in den Fehlen einer bemerkenswerthen Wirkung auf die Reflexerregbarkeit, dem Hyoscin.

Die von Schroff bei Vergiftung mit Hyoscyamin bei Fröschen beobachteten Convulsionen scheinen der Anwendung eines unreinen Präparates ihre Entstehung zu verdanken, indem sie bei Hellmanns Versuchen nie zur Beobachtung gelangten.

Zur Casuistik der Bilsenkrautvergiftung haben wir eine von Edmund White (Lancet, Juli 5. p. 8) gemachte Beobachtung zu verzeichnen. Es handelt sich um ein Frauenzimmer, das 11 Drachmen Tinctura Hyoscyami durch Versehen eines sog. Chimist statt des beliebten Black draught erhalten und verschluckt hatte und danach die bekannten Symptome (Mydriasis, scarlatinöse Röthe) zeigte; auffallend war nur die complete Paralyse der Beine, welche erst am 6. Tage wieder so weit gekräftigt waren, dass die Kranke mit Unterstützung gehen konnte. Ausserdem blieb eine Zeit lang Verlust des Gedächtnisses und Unfähigkeit zu Ideenassociation zurück.

Tod durch eine Tabaksklystier. — Nach der Leipziger Apotheker-Zeitung p. 43 starb in Zwickau eine Frau plötzlich nach der Darreichung eines Tabaksklystiers, das ein Quacksalber, und zwar, wie dessen Recept wörtlich lautet, „1/4 Pfund schwarzen

Tabak, gekocht in eine Kanne Wasser, und dann zwei Tage ein Krisir drei X" gegen Spulwürmer verordnet hatte. Sie hatte an 1X genug. Die chemische Analyse der Leichentheile wies Nicotin nach. Eine andere Frau, die dasselbe Recept gegen Spulwürmer bekommen hatte, aber nur eine Kleinigkeit nahm, kam mit dem Schrecken und heftigem Erbrechen, der Quacksalber, ein Weber seines Zeichens, mit 1 Jahr Gefängniss wegen fahrlässiger Tödtung davon!

Capsicum annuum. — Als das wirksame Princip des Spanischen Pfeffers erhielt Buchheim (Arch. d. Pathol. H. 1, p. 24) eine von ihm als *Capsicol* bezeichnete, dem Cardol ähnliche Substanz. Dieselbe bildet eine braunrothe ölige Flüssigkeit von ausserordentlich scharfem Geschmack, welche, auf die Haut gebracht, lebhaftes Brennen und Entzündung hervorrief. In Wasser löst sie sich nur wenig, doch so, dass dasselbe einen scharfen Geschmack annimmt, dagegen leicht in Weingeist, Aether, Chloroform und Petroleumäther. Mit Kalkhydrat erhitzt, entwickelt sie keine alkalisch reagirenden Dämpfe. In Kalilauge ist die Substanz löslich, doch gelang es nicht, irgend haltbare Verbindungen mit Basen herzustellen. Ein Versuch, die weingeistige Lösung durch Thierkohle zu entfärben, führte zu keinem Resultate. Bei der trocknen Destillation wurde ein völlig von Schärfe freies Destillat erhalten, in welchem ein Aldehyd vorhanden zu sein schien. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildete sich Oenanthylsäure und Korksäure.

11. Loganiaceae.

Die diesjährige Casuistik der Strychninvergiftungen liefert aufs Neue den Beweis, dass auch bei Intoxicationen durch sehr erhebliche Mengen Strychnin Lebensrettung unter dem Gebrauche von *Chloroform* möglich ist. Dies beweisen besonders zwei amerikanische Fälle von Copeland (Boston med. and surg. Journ. Nov. 6, p. 449) und O'Farrell (Philadelphia med. Times. Febr. 15, p. 31). Ersterer beobachtete eine Vergiftung mit 5 Gran Strychnin bei einem Erwachsenen, bei welchem die Darreichung einer grossen Dosis Zinkvitriol keinen Erfolg hatte, dagegen die Krampfanfälle unter dem Gebrauche von Chloroforminhalationen, welche jedes Mal im Anfange und während der Vorboten eines Paroxysmus eingeleitet wurden, anfangs milder und seltener wurden und später nach 13½ Std. vollständig aufhörten, nachdem im Ganzen über 1 Pfd. Chloroform gebraucht worden war. In dem Falle von O'Farrell, der die Selbstvergiftung eines 15jährigen Burschen mit 2 Gran Strychnin betrifft, kam das Chloroform innerlich zu einer Drachme alle Viertelstunde in Anwendung; die Beobachtung ist nicht so rein, da gleichzeitig auch ein Vomitiv und Tannin als Antidot gereicht wurden.

Es schliesst sich hieran ein im Liverpool Northern Hospital behandelter und von Lyon Vasey (Lancet, May 17) beschriebe-

ner Vergiftungsfall bei einem 18jährigen Mädchen, welches ein strychninhaltiges Rattengift, *Gibson's vermin killer* genommen hatte und seine Lebensrettung wahrscheinlich der subcutanen Injection Choralhydrat verdankt. Die Dosis des genommenen Strychnins lässt sich in diesem Falle nicht genau bestimmen. Vom Chloralhydrat wurden 3 Gaben von je 20 Gran hypodermatisch applicirt. Vor der Anwendung desselben war übrigens ein Brechmittel mit positivem Erfolg gegeben, ohne dass jedoch dadurch das Eintreten der Krämpfe verhindert wäre.

Ein anderes Rattengift, welches aus Strychnin, Smalte, Zucker und Weizenstärke besteht, *Hunters infallible vermin and insect destroyer*, diente in Manchester bei einer Selbstvergiftung einer melancholischen Frau, welche eine „Prise" davon genommen hatte. Die Genesung wird dem Einflusse des subcutan injicirten Atropins, von welchem in 4--5 Stunden 1¹/₆ Gran verbraucht wurden, zugeschrieben, doch wurden anfangs auch Chloroforminhalationen und die Magenpumpe benutzt. Jedenfalls ist die Dosis Atropin, welche verbraucht wurde, ohne dass sich gefährliche Intoxicationserscheinungen entwickelten, bemerkenswerth. Der Fall ist von Sam. Buckley (Edinb. med. Journ. Sept. p. 211) beschrieben.

Künstliche Respiration bei Strychninvergiftung. Die Angabe von Rosenthal und Leube (Jahresber. 1867, p. 513), dass künstliche Respiration das Leben bei Vergiftung mit Strychnin zu erhalten vermöge, wird von Rossbach und Jochelsohn (Centralbl. für die med. Wissensch. 24. p. 369, Würzb. med. phys. Verhandl. V. 2 u. 3, p. 107, Literaturverzeichn. 46) nach sehr umfassenden Versuchen an Kaninchen in Abrede gestellt. Dieselben suchten zunächst die *letale Dosis* zu ermitteln, wobei sich herausstellte, dass dieselbe für die Application vom Magen aus kleiner als für die subcutane Injection ist, nämlich 2 Mgm. bei Einführung per os und 2,75—3 Mgm. für die Application ins Unterhautgewebe. Bei Einspritzung in die Jugularis liegt die absolut tödtliche Dosis zwischen 1 und 1,25 Mgm. Sind diese Dosen angewendet, so kann das Leben unter Anwendung künstlicher Respiration wohl um einige Stunden verlängert, insofern das Herz weiter pulsirt, aber niemals erhalten werden, so dass sich die künstliche Athmung bei einem solchen Thiere gerade wie bei einem solchen mit hochdurchschnittenem Rückenmark verhielt. Ein günstiger Einfluss auf die Krämpfe ergab sich in den Versuchen nicht, insofern geradezu manchmal durch die künstlichen Inspirationsstösse der Ausbruch von Krämpfen veranlasst wurde. So völlig beweiskräftig diese Versuche sind, so lassen sie es nichts destoweniger als offene Frage, ob nicht in Fällen von Strychninvergiftung durch *nicht absolut* tödtliche Dosen der bei Strychnismus so häufige Tod durch Erstickung in Folge von Tetanus der Brustmuskeln abgewendet werden kann, wenn man künstlich respirirt. Diese Frage aber möchten wir ohne Weiteres bejahen.

Curare. — *Zur Nachweisung des Curarins* gibt Flückiger (N. Repert. für Pharm. daraus im N. Jahrb. f. Pharm. XXXIX. 4,

p. 197) an, dass die Reaction mit Kaliumchromat und Schwefelsäure sehr schön hervortritt, wenn man ein Körnchen rothes oder gelbes Kaliumchromat etwas wässrige Auflösung des käuflichen Curare aufsaugen lässt und das abgetrocknete Chromat in conc. Schwefelsäure bringt. Die Beeinträchtigung der Reinheit der entstehenden blauvioletten Zone dabei durch die Anwesenheit brauner Stoffe lässt sich nicht durch Ausfällen der färbenden Stoffe mit Bleizucker oder Thierkohle umgehen, da bei diesen Behandlungsweisen das Curarin theilweise zersetzt zu werden scheint. Das durch Fällung eines *concentrirten* wässrigen oder Glycerin-Auszuges von Curare mit *gesättigter* Bichromatlösung entstehende Curarinchromat unterscheidet sich von chromsaurem Strychnin nicht nur durch seine amorphe Beschaffenheit, sondern auch dadurch, dass es sich in conc. Schwefelsäure mit rein und intensiv *blauer* Farbe auflöst, während das Strychninchromat violette Färbung hervorbringt. Die blaue Färbung ist nicht dauernd, während die violette Färbung, welche mit dem Curareauszuge in oben angegebener Weise erhalten wird, oft einen Tag dauert. Zur Unterscheidung von Strychnin und Curarin dient auch die *amorphe* Beschaffenheit der mit Jodkalium-Jodquecksilber und Kaliumplatincyanür erhaltenen Niederschläge (bei Strychnin krystallisirend). Das von Flückiger geprüfte Curare war physiologisch sehr wirksames Calebassen Curare aus Venezuela.

12. Rubiaceae.

Coffea arabica L. — Eine *Vergiftung durch Kaffee*, über welche H. Curschmann (Deutsch. Klin. 41, p. 377) berichtet, kam bei einer anämischen Berliner Schneiderfrau vor, welche, um unwillkommenen Familienzuwachs abzuwenden, eine starke Kaffeeabkochung getrunken hatte. Zu diesem Zweck hatte sie 250 Gm. frisch und leicht gebrannten Kaffee mit etwa 500 Gm. siedendem Wasser übergossen und etwa 10 Minuten im Kochen gehalten, dann den Auszug durch ein dichtes wollenes Filter gepresst und dies Filtrat auf einmal ohne weiteren Zusatz verschluckt. Bei einem Coffeïngehalt der gerösteten Bohnen von 0,5 Proc. würde das etwa 1,0—1,25 Gm. reinem Coffeïn entsprechen. Es entwickelte sich danach, schon im Laufe der nächsten Viertelstunde beginnend und sich in den folgenden 3/4 Stunden stetig steigernd, ein Zustand höchster Seelenangst, in welchem die Kranke beständig weinte und jammerte, sie müsse sterben, es sei alles verloren, sie habe keine Luft, und sich krampfhaft an die Möbel und die ihr nahekommenden Personen anklammerte, wobei sie beständig von einer Stelle zur anderen rückte und Versuche, sich zu erheben machte, um aber jedesmal wieder kraftlos zurückzusinken. Trotzdem sie ihre Umgebung erkannte, war das Sensorium doch nicht vollkommen frei, so dass die Kranke am folgenden Tage nur ver-

schleierte Erinnerungen von dem Vorgegangenen besass und auch eine zusammenhängende Antwort nur durch wiederholtes Bemühen von ihr zu erlangen war, die Kranke vielmehr unaufhörlich mit denselben Redensarten in dem nämlichen lamentabeln Tone fortfuhr. Das Gesicht war in dieser Zeit blass und nicht heiss, überhaupt die Temperatur nicht erhöht; es bestand weder Kopfschmerz noch Veränderung der Pupille. Entsprechend der Klage über heftige, zeitweise zum Erstickungsgefühl sich steigernde Athemnoth und heftiges Herzklopfen war die Resp. mühsam, kurz und rasch und der Herzstoss auffallend stark, fast bebend, der Puls frequent (112) bei auffallender Spannung der Arterienwand. Eine Stunde nach dem Einnehmen des Getränkes stellte sich neben Uebelkeit heftiger Durchfall ein, der von da ab alle $^1/_2$ St. wiederkehrte und mit wenig Leibschmerzen, dagegen mit starkem Tenesmus verbunden war. Noch lästiger war der häufige Harndrang, wobei die Harnmenge ganz bedeutend vermehrt erschien und das spec. Gew. auf 1014 heruntergegangen war. Die Zufälle dauerten den ganzen Nachmittag bis spät zum Abend, wo die Kranke in Folge von Morphin kurze Zeit schlief, doch verbrachte sie den grössten Theil der Nacht wachend. Am folgenden Morgen klagte sie über Mattigkeit, Unsicherheit auf den Beinen, Schwindel, Kopfschmerz und etwas Brechneigung, der Puls war etwas aussetzend, alle übrigen krankhaften Erscheinungen waren geschwunden. Am folgenden Abend trat die Menstruation in gewöhnlicher Weise ein, denn ihre vermeintliche Gravidität war eine Täuschung!

13. Umbelliferae.

Oenanthe crocata. — Bloc (Montpellier méd. 1872. Oct., Nov., Dec. pp. 343, 458, 549. 1873. Mars. Avr. p. 305. 488) hat sämmtliche in der Literatur vorkommenden Fälle von Vergiftung mit der Wurzel der genannten Umbellifere, im Ganzen 124, wovon 55 tödlich endeten, gesammelt und auf Grundlage derselben ein Bild der Vergiftung entworfen, welches im Wesentlichen dem in Handbüchern der Toxicologie entspricht. Als das giftige Princip betrachtet Bloc, dem die Auffindung eines Alkaloids nicht gelang, das ausschliesslich in dem gelben Safte der Wurzel enthaltende, stark riechende und bei einem einige Minuten fortgesetzten Einathmen Husten bedingende Harz, neben welchem in der betreffenden Wurzel sich ein ungiftiges ätherisches Oel, Mannit, viel apfelsaurer Kalk und andere nicht toxische Stoffe finden. Einige Thierversuche, welche Bloc anstellte, bestätigen die Stellung der Oenanthe zu den narcotisch scharfen Giften. Nur die Wurzel der Pflanze scheint giftig zu sein, da Thiere die Blätter und Stengel verzehren. Bloc betont auch die scharfe Wirkung des Saftes bei Application auf die Haut; auch bei sich beobachtete er im Laufe der von ihm angestellten chemischen Analyse Brennen an der Rückenfläche der Hand, ähnlich der durch Nesseln hervorge-

brachten Empfindung, doch schwand dieses Gefühl nach einer Stunde und kam es nicht zur Bildung eines Ausschlages, wie solcher anderweitig beobachtet wurde. Bloc glaubt diese geringe Wirkung darauf beziehen zu müssen, dass er sich cultivirter Pflanzen bediente, welche eine geringere Schärfe als die wildwachsenden besitzen. Die botanischen und anatomischen Verhältnisse der in Rede stehenden Giftpflanze sind in besonderen Abschnitten abgehandelt und durch Abbildungen erläutert.

Cymol. — Bekanntlich wird das *Cymol* unter dem Einflusse oxydirender Agentien in Toluylsäure oder Terephthalsäure übergeführt. Nach Untersuchungen von Ziegler (Arch. exp. Path. und Pharmacol. H. 1. pag. 96), welche mit dem aus dem Kampher dargestellten *Cymol* ausgeführt wurden, oxydirt sich dasselbe im Organismus nicht in dieser Weise, sondern zu *Cuminsäure*, welche man bisher nur als Oxydationsprodukt der anderen Bestandtheile des *Cuminöls* kannte. Ziegler erklärt diese Verwandlung gemäss den Anschauungen der modernen Chemie derart, dass er das *Cymol* als *Benzol* auffast, in welchem je 1 Atom H durch die Radicale Methyl und Propyl substituirt ist und dass durch Oxydation beider Radicale die *Toluylsäure*, durch Oxydation des *Methyls* die *Cuminsäure* und durch die des *Propyl* die *Terephthalsäure* entstehe. Mehrtägiger Genuss von 3—4 Gm. *Cymol* brachte in Ziegiers Versuche Kopfschmerz, Uebelkeit und Erbrechen hervor, welche Erscheinungen derselbe nicht dem *Cymol* sondern der im Blute gebildeten *Cuminsäure* zuschreibt, von der er annimmt, dass sie eine der *Benzoësäure* analoge Wirkung besitze.

Pimpinellin. — Aus einem von Merck bezogenen Extractum Pimpinellae spirituosum isolirte Buchheim einen eigenthümlichen, von ihm als Pimpinellin bezeichneten Stoff. Derselbe krystallisirt aus Weingeist in gelblich weissen Nadeln oder wawellitartigen Gruppen. Trocken erscheint er geschmacklos, in Weingeist gelöst zeigt er einen sehr beissenden Geschmack. In Wasser ist er unlöslich, dagegen löst er sich leicht in Weingeist, etwas schwerer in Aether und fast gar nicht in Petroleumäther. Er schmilzt bei 97°, über 150° erhitzt fängt er an, sich zu zersetzen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt er sich vorübergehend roth. Das Pimpinellin ist stickstofffrei und zeigt in seinem äusseren Ansehen und seinen Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit dem Peucedanin, doch gelang es nicht, eine dem Nitropeucedanin entsprechende Verbindung herzustellen, ebensowenig spaltete sich das Pimpinellin durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung in Angelicasäure und Oreoselon. Endlich gab auch die Elementaranalyse Zahlen, welche von denen des Peucedanins erheblich abweichen, nämlich I. 63, 483 pc. C. und 4,072 pc. H, II. 63, 312 pc. C. und 4,177 pc. H.

14. Cucurbitaceae.

Elaterin. — Nach Buchheim (Arch. der Pathol. 1872. H. 1. p. 1) ist das *Elaterin* das Anhydrid einer Säure von bitteren Geschmacke, welche zu 1 Gm. nicht purgirend wirkt.

15. Ranunculaceae.

Aconitum Napellus. — E. A. Menzies in Neapel (Edinb. med. Journ. Mai. p. 1004) beobachtete bei einer an Dysenterie leidenden Dame nach der Darreichung von 1/4 Gran Aconitextract das Auftreten von starkem Collapsus, welcher indess unter Gebrauch von stimulirenden Mitteln verschwand. Die intensive Wirkung einer so kleinen Dosis in diesem Falle erklärt sich wohl nur aus der gleichzeitigen Anwendung von kalten Klystieren und kalten Umschlägen auf das Abdaomen; vielleicht war auch die Combination des Mittels mit 2 1/2 Gran Lactucarium dabei von Gewicht.

Anemonin. — Nach Buchheim (Arch. der Path. 1872. H. 1. p. 1) verhält sich das Anemonin aus Pulsatilla wässriger Kalilösung gegenüber wie ein Anhydrid und wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich in nicht scharfe Anemoninsäure um, woneben Buchheim (gegen Fehling) kein weiteres krystallisirtes Product auftreten sah. B. erwähnt dabei, dass das Anemonin seine Schärfe bei wiederholtem Umkrystallisiren beibehält und rügt das Verfahren der Ph. Germ., vom alkoholischen Extract der Pulsatilla, bei dessen Bereitung der scharfe Stoff mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, 2 Dgm. als Maximaldosis festzusetzen, da er selbst nach 8 Gm. Extract nichts als einen geringen Druck in der Magengegend verspürte.

16. Papaveraceae.

Papaver somniferum L. — Aus einer Arbeit von Laborde (Bull. gén. de Thérap. Oct. 30., Dec. 15. u. 30. p. 337. 492. 536) über *Opium* und *Opiumalkaloide*, in welcher der Anwendung des *Morphins* und *Narceïns* vorzugsweise das Wort geredet wird, haben wir ein experimentelles Factum über die Wirkung des *Codeïns* hervorzuheben. Bringt man zwei Hunde von gleicher Beschaffenheit durch subcutane Injection von salzsaurem Morphin resp. Codeïn in Schlaf, so kann man bei dem Morphinhunde successive noch 7—8 Mgm. injiciren, ohne etwas Anderes in Vertiefung des Schlafes zu bedingen, während durch weitere Injection von 1—2 Mgm. Codeïn bei dem Codeïnhunde plötzlich Convulsionen, Pupillenerweiterungund Steigen der vorhergesunkenen Eigenwärmen bis zur Norm oder über dieselbe hinaus eintreten und das Thier rasch zu Grunde geht.

Cryptopin. — Ein bisher nicht genügend untersuchtes Opiumkaloid, das *Cryptopin*, hat Munk (Litrvzchns. Nr. 52) unter Liebreich physiologisch geprüft, wobei er zu den folgenden Resultaten gelangte:

1) Die Herzbewegungen werden beim Frosche durch mittlere Dosen Cryptopin erheblich verlangsamt, durch grössere Dosen vollständig sistirt. Der Herzstillstand ist die Folge einer Lähmung des Herzmuskels und vom Vagus unabhängig.

2) Der durch Einführung grösserer Dosen bei Warmblütern eintretende Tod ist als Respirationstod anzusehen.

3) Das Cryptopin setzt die Erregbarkeit der Nervencentren herab und vermag in grösseren Dosen die Centren sogar total zu lähmen und zwar

a) das Athemcentrum, daher der Respirationsstillstand;

b) die Centren des Rückenmarks, infolge davon Erlöschen der Reflexerregbarkeit und Motilitätsstörungen sich zeigen.

4) Bei Warmblütern werden die Herzcontractionen auch unabhängig von der Herabsetzung der Athmungsfrequenz verlangsamt. Wird durch Einleitung künstlicher Respiration der Eintritt des asphyktischen Todes verhütet, so gelingt es, durch sehr grosse Dosen auch bei diesen Tod herbeizuführen.

5) Bei Warmblütern gehen dem Respirationsstlllstande heftige Krämpfe und Convulsionen voraus, welche ohne Zweifel als Erstickungskrämpfe zu deuten sind, da sie bei sorgfältig unterhaltener künstlicher Athmung stets ausbleiben.

Die bereits im vorjähr. Ber. p. 628 referirten Studien von F. A. Falck über *Hydrocotarnin* finden sich ausführlich in der Vierteljahrschr. für ger. Med. H. 1. p. 43 mitgetheilt.

Casuistik der acuten Vergiftung mit Opium und Morphin. — Eine Morphinvergiftung durch *Trochisci Morphii*, welche die Gesellschaft der schwedischen Aerzte in mehreren Sitzungen beschäftigt hat (Svenska Läkare. Sälls. Handl. p. 90. 106. 113. 125) betraf ein 9jähriges an Lungenkatarrh leidendes Mädchen, welchem von dem behandelnden Arzte, Dr. Gravenhorst, Abends ein Morphinkuchen verordnet wor, der eine Dosisvon 5 Mgm. Morphium aceticum repräsentiren sollte. Das Kind erhielt diesen Kuchen Abends 8 Uhr und schlief dann bis 10 Uhr, wo es aufwachte und recht munter war; dann schlief es wieder ein und wurde um 4 Uhr in völlig bewustlosem Zustande mit heissem Kopfe, fast unmerklichem Pulse, stertorösem Athem und stark contrahirter Pupille gefunden und es gelang nicht, es aus dem Sopor zu wecken, bis der Tod um 8 Uhr Morgens eintrat. Eine spätere chemische Untersuchung der noch im Hause der Verstorbenen gefundenen Trochisci, welche Hamberg anstellte, erwies, dass dieselben nicht 5 Mgm. essigsaures Morphin, sondern eine weit grössere Menge enthielten, so dass wahrscheinlich bei der Bereitung 5 Cgm. auf den einzelnen Kuchen angewandt waren, auch fand sich, wahrscheinlich in Folge der längeren Aufbewahrung der Trochisken der Essigsäuregehalt sehr gering, so dass

die Kuchen fast reines Morphin enthielten. Offenbar war somit bei Anfertigung der Trochisken eine 10fach grössere Menge Acetas Morphin verwendet, als beabsichtigt war. Die in der Apotheke gebräuchliche Bereitungsweise der Trochisken, welche übrigens keineswegs in allen Stockholmer Apotheken dieselbe ist, indem die von der Pharmacopoea Suecica nicht vorgeschriebenen, als Trochisci sedativi bezeichneten Trochisken in den meisten zwar 5 Mgm., in einer jedoch nur 1 Mgm. Morphium aceticum, enthalten, war:

Rp. Acetatis morphici Cgm. 10,
Sacchari albi pulv. Cgm. 12,
Tinct. Croci gtt. 5,
Tragacanthae pulv. Cgm. 20.

Ut f. c. aq. dest. q. s. massa trochiscorum ex qua trochisci Nr. 20 formentur. Von vier frisch nach dieser Vorschrift bereiteten Kuchen fand Hamberg das Gewicht wenig variirend (0,617—0,616—0,602 Gm.), den Geschmack gelind bitter; ein pulverisirter und mit 12 Ccm. Amylalkohol von 60—70° Wärme extrahirter Kuchen gab nach Verdunstung auf einem Uhrglase im Wasserbade einen Rückstand von 0,0048 Gm. Die drei von Hamberg untersuchten verdächtigen Kuchen waren viel bitterer und differirten im Gewicht weit mehr (0,871—0,810—0,898 Gm.) und gaben als Rückstand 0,042—0,037 und 0,035 Gm.

Bemerkenswerth ist bei dieser Vergiftung das späte Eintreten der Symptome, da das Kind noch 2 Stunden nach dem Einnehmen munter war, Vielleicht erklärt sich das daraus, dass die Trochisken das schwer lösliche reine Morphin enthielten, welches noch dazu mit dem Mageninhalte sich mischte.

In Kopenhagen sind verschiedene Opiumvergiftungen bei Neugeborenen vorgekommen, welche sämmtlich durch Verwechslung von Opiumtinctur mit Rhabarbertinctur zu Stande kamen. Der erste dieser Fälle wird von C. Reisz (Hospitals Tid. XV. p. 137) beschrieben. Das Kind, ein kräftiger, gut entwickelter Knabe von 16 Tagen, bekam 8 Tropfen Tinct. opii croc. und wurde 1½ St. darauf beinah todt in der Wiege gefunden; bei Ankunft des Arztes war es bleich, kalt, mit blauen Lippen, schlaffen Gliedern, stark contrahirter Pupille, kleinem, kaum fühlbarem Pulse nur einmal inzwischen athmend. Ein warmes Bad, mit kalten Begiessungen über Kopf und Brust rief eine etwas bessere Respiration hervor, dies war jedoch nur vorübergehend, im Verlaufe mehrerer Stunden lag das Kind cyanotisch, mit kleinem, oft unzählbarem Pulse, unbeweglichen Pupillen, sehr langsamen, beinah gehemmten Athemzügen (3—4 Mal in der Minute), das Herz schlug kräftig und ganz regelmässig. Die Haut und Mundschleimhaut war trocken, das Gefühl hatte beinah ganz aufgehört, sshwache Reflexbewegungen konnten nur an einzelnen Stellen hervorgerufen werden. Die Behandlung bestand in Bädern mit kalten Uebergiesszungen, Reizen aller Art, Reibungen, warmen Kruken, Darreichung von kaltem Kaffee, Hoffmannstropfen und

etwas Wein. Nach Verlauf von 6 St. trat eine ½stünd. Remission ein, worauf das Kind aber bald in seinen vorigen Zustand verfiel; nun wurde Electricität angewendet, um die Athembewegungen zu stimuliren, welches auch glückte. Nach Verlauf von 12 St. trat eine zweite, länger dauernde Remission ein, indessen blieb der Zustand äusserst wechselnd, bis 30 St. nach der Vergiftung, wo eine deutliche Besserung eintrat. Noch einige Tage war das Kind schläfrig, mit heissem Kopfe, flammenden Wangen, trägen, etwas verengten Pupillen, matt, aber später befand es sich vortrefflich. Als characteristisches Symptom wird hervorgehoben: langsame, schwache Respiration, während der Herzlaut sich stark und regelmässig verhielt. Der ganze Fall glich in höchstem Grunde einem früheren von Plum (Hospitalstid. 1868. S. 111), wo ein 13 Tage altes Kind einen Theelöffel voll Laudanum bekam, aber durch Erbrechen einen Theil des Giftes entfernte beschriebenen.

Ein zweiter Fall wird von V. Ingerslev (Hopitalstid. 15. p. 147) mitgetheilt. Ein 6 Tage altes Kind bekam durch eine Verwechslung mit Rhabarber 10 Tropfen Laudanum. Die Symptome waren wesentlich dieselben, namentlich waren die langsamen, unregelmässigen, seufzenden Athembewegungen bemerkenswerth, doch muss hervorgehoben werden, dass die Pupillen normal, wenn auch etwas träge waren. Die Behandlung bestand in lauen Bädern mit kalten Begiessungen. Electricität wurde nicht angewendet. Der Tod trat nach 17½ St. ein.

Ein Fall von Morphinvergiftung, welchen Ebertz in Weilburg gerichtsärztlich begutachtet hat (Vierteljahrsschr. für ger. Med. H. 4. p. 280) ist wahrscheinlich identisch mit dem im vorjähr. Ber. p. 635 kurz erwähnten Falle aus Hadamar. Von Interesse ist dabei, dass die an rechtsseitiger Lungenentzündung leidende Vergiftete nach einer Dosis von 0,25 Gm. Morphin in etwa 40—50 Minuten unter Erscheinungen von Sopor, Myose, Stertor und irregulärem Herzschlag zu Grunde ging und dass die Section sehr ausgeprägte venöse Hyperämie in der Schädelhöhle nachwies. Das Morphin war als chlorwasserstoffsaures Salz statt des ja neuerdings durch das Verdienst von Binz Mode gewordene Chininum hydrochloricum aus Versehen gegeben. Auffallend ist es, dass Fresenius und Neubauer in „den Leichentheilen“ kein Morphin aufgefunden haben, dagegen soll der Rest des Pulvers nach einer von dem Apotheker H. gemachten Prüfung mit concentrirter Salpetersäure und neutraler Eisenchloridlösung Morphium hydrochloratum enthalten haben. Warum dieser Apotheker sodann die fraglichen Pulver vernichtet hat, ist nicht aufgeklärt; ein Recht hatte er dazu nicht. Noch weniger aber begreifen wir es, wenn Ebertz folgenden Satz formulirt: Nachdem bereits vor der Obduction zeugeneidlich festgestellt war, dass die Denata 25 Cgm. Morphium hydrochloratum erhalten hatte (wie konnte dies „zeugeneidlich festgestellt“ sein, da ja die Pulver nicht gewogen und nur oberflächlich qualitativ untersucht waren?

Ref.), war die Vornahme der chemischen Untersuchung *ganz überflüssig*. Gelang durch sie der Nachweis, so konnte durch sie die bereits bestehende (?) Thatsache der Intoxication lediglich bestätigt werden. Im Falle des Misslingens der chemischen Nachweisung kann in analogen Fällen anstatt Aufklärung nur Verwirrung in die Untersuchung gebracht werden, da man in ärztlischen und juristischen Kreisen noch häufig an der traditionellen Lehre festzuhalten geneigt ist, den *einzig sicheren Beweis stattgehabter Vergiftung* aus der chemischen Nachweisung des Giftes in den Leichencontentis herzuleiten.“ Nun, wenn auch nicht der einzig sichere, aber doch der *hauptsächlichste* Beweis wird dieser chemische Nachweis in allen Zeiten bleiben.

Fälle von Opiumvergiftung, in welchem Atropin zur Anwenwendung kam, finden sich in der Literatur in ziemlich grosser Anzahl. So berichtet H. S. Schell (Philadelphiu med. Times. Nov. 29. p. 134) über die Vergiftung einer jungen Frau, welche in selbstmörderischer Absicht 1½ Unzen Laudanum genommen hatte und danach in anderthalb Stunden in den bekannten comatösen Zustand mit verengten Pupillen gerieth. Da die Entleerung des Magens mittelst der Magensonde nicht gelang und auch die Anwendung von Brechmitteln fehl schlug, wurde zuerst Belladonnatinctur zu 30 Tropfen nochmals angewendet und als trotzdem Besserung nicht eintrat, vielmehr die Respiration zu cessiren begann, zuerst künstliche Respiration, dann Injection von Atropin versucht. Schell sah nach der ersten Injection von 1/48 Gran in kurzer Zeit die Respiration und den fast geschwundenen Puls wieder merkbar werden. Auch trat jetzt Erbrechen ein, wonach sich das Befinden erheblich besserte. Auch nach einer zweiten Injection wiederholte sich das Erbrechen, auf dessen Eintritt ohne Zweifel der günstige Ausgang in diesem Falle vorzugsweise zu beziehen ist. Schell sieht in der Atropininjection den Grund für das Eintreten dieser Erscheinung und führt zwei weitere Fälle an, wo bei Opiumvergiftung die Brechmittel ihre Wirkung mehrere Stunden lang versagten, dagegen nach der subcutanen Injection von Atropin sich reichliche Emese einstellte. Als ein eigenthümliches Symptom in seinem Vergiftungsfalle, welches vor der Atropininjection, aber nach der Darreichung der Belladonnatinctur bei fortdauernder Pupillenverengung zur Beobachtung kam, wird von Schell die Divergenz der Augenachse, mit welcher sich gleichzeitig ein Drehen des Bulbus nach oben verband, besonders betont; in wie weit dasselbe dem Opium oder der Belladonna zukommt, bleibt unaufgeklärt.

Roberts F. Brooks (Philadelphia med. Times, Aug. 9. p. 708) war in einem Falle von Morphinvergiftung weniger glücklich. Derselbe verordnete einem an Cholera nostras leidenden 65jährigen Manne, welcher gegen sein Leiden vorher einen Aufguss von Eichenrinde genommen hatte, Morphin und Opium, von welchen der Kranke zunächst binnen einer Stunde etwas über ¾ Gran Morphinum sulphuricum und von da ab in den folgenden 7 Stun-

den stündlich ein Pulver aus 1/8 Gran Morphium sulphuricum und 1/4 Gran Opium erhielt. Der Fall ist dadurch von Interesse, dass 3 Stunden nach der letzten Dosis ausser Hautjucken kein Symptom der acuten Morphinvergiftung vorhanden war, dass aber 4—5 Stunden sich später Koma mit Contraction der Pupille und stertoröser Respiration entwickelte, welches späte Auftreten der Vergiftungserscheinungen von Brooks auf das vorhergenommene tanninhaltige Mittel bezogen wird. Bei dem Patienten wurde ambulatory treatment, Brechmittel u. s. w. ohne allen Erfolg angewendet und dann Atropin in Dosen von etwa 1/50 Gran bis zum Gesammtbetrage von fast 1/2 Gran wiederholt injicirt, dabei auch Whiskyklystiere verordnet, indessen erfolgte der Tod, obschon Puls und Respiration sich besserten und obschon die Pupille sich erweiterte, in Folge von plötzlichem Collapsus 16 Stunden nach dem Eintritt des Sopor. Auffallend ist das späte Eintreten der Mydriasis, welche erst 2 Stunden vor dem Tode sich geltend machte.

Die ausgedehntesten Erforschungen über die Atropinbehandlung des Meconismus hat James Johnston (Med. Times. 1872 Sept. 7. 1873. Febr. 15.) im Chinesischen Hospitale zu Shangai gesammelt, wo seit 1868 ca. 300 Opiumvergiftungen vorkamen. Johnston beschreibt 17 schwere Fälle, von denen 6 tödlich verliefen und die übrigen unter Atropinbehandlung genasen.

Die beste Art und Weise der Anwendung des Atropins ist nach J. die, dass man 1/4—1/2 Gran (15—30 Mgm.) auf einmal injicirt und dann abwartet, ob innerhalb zwei Stunden der volle Effect des Medicaments eintritt, worunter nach seiner Erfahrung die Verlangsamung und das Vollerwerden des Pulses die auffallendste ist. Erweiterung der Pupille pflegt meist schon nach zehn Minuten sich einzustellen. Hat die Injection nach zwei Stunden ihre Schuldigkeit nicht gethan, so muss sie wiederholt werden. Im Uebrigen stellt Johnston die folgenden Sätze über Atropinbehandlung auf:

1) In gelinden Fällen von Opiumvergiftung, wo der Kranke eine oder zwei Stunden nach dem Genusse des Giftes zur Beobachtung kommt, bei Bewusstsein ist und gehen kann, ferner die Pupillen nicht contrahirt und beweglich sind, reicht die gewöhnliche Behandlungsweise mit Brechmitteln. u. s. w. aus, doch ist die grösste Wachsamkeit und Sorgfalt nöthig, weil auch in den mildesten Fällen leicht schwere Symptome eintreten. Ist starker Sopor und Pupillencontraction vorhanden, so ist es räthlich, nach Entleerung des Magens und Bewegung des Pat., das System sogleich unter den Einfluss des Atropins zu setzen.

2) Der Zustand der Pupille ist von der grössten Bedeutung; ist dieselbe fast bis zur Grösse eines Nadelknopfes contrahirt, so ist Lebensgefahr vorhanden, selbst wenn der Kranke anscheinend nur gering afficirt ist. In solchen Fällen ist die sofortige Anwendung des Atropins angezeigt.

3) In solchen Fällen, wo die Nervencentren nicht mehr auf die kalte Douche oder auf Rütteln u. s. w. reagiren, ist es nicht nur nutzlos, sondern geradezu schädlich, den Kranken umherzuschleppen, weil dadurch die zu sehr befürchtende Erschöpfung gesteigert wird. In solchen Fällen ist der Kranke in eine horizontale Position zu bringen und Atropin einzuspritzen, wenn nöthig, künstliche Respiration anzuwenden und beim Eintreten von Erschöpfung durch Application von Wärme und Gegenreize an den Extremitäten, sowie innerlich durch Stimulantien (Kaffee, Ammoniak, Brandy) die Circulation anzuregen.

4) In allen Fällen von tiefem Coma mit vollständiger Insensibilität, fest contrahirter Pupille und stertoröser Respiration sollte sofort Atropin injicirt und später die Erhaltung des Kranken durch Stimulantien versucht werden.

5) Ist der Organismus gehörig unter dem Einflusse des Atropins, mit ruhiger, wenn auch noch so langsamer Respiration, so darf letztere nicht durch künstliche Athmung gestört werden, zumal da diese meist den ruhigen Schlaf stört, welcher auf die Anwendung des Atropins zu folgen pflegt.

Dass die Anwendung des Atropins bei Opiumvergiftungen in manchen Fällen nicht nöthig ist und die Lebenserrettung auch in einfacherer Weise bewerkstelligt werden kann, zeigt eine Beobachtung von Chataniou (Gaz. des Hôp. 17. p. 32). Ein Kranker, welchem zum äusserlichen Gebrauche 20 Gm. Laudanum gleichzeitig mit einem Abführmittel verordnet waren, nahm die Opiumtinctur statt des letzteren ein und verfiel danach in einen comatösen Zustand, in welchem es jedoch gelang, ihm verschiedene Brechmittel (Tartarus stibiatus, Ipecacuanha und Kupfervitriol) beizubringen. Trotzdem auf deren Gebrauch erst nach 7 St. Erbrechen einer nach Opium riechenden Flüssigkeit erfolgte, trat dennoch Genesung ein, ohne dass irgend ein anderes Medicament mit Ausnahme eines zur Beseitigung der bestehenden Verstopfung gereichten Purgans zur Anwendung gekommen wäre.

In einem von Farrington (Philadelphia med. Times. Aug. 23. p. 743) beobachteten Falle von Vergiftung eines Erwachsenen durch 3 Drachmen von Magendies Solutio Morphii muriatici hatte die nach verschiedenen andern Mitteln versuchte Inhalation von *Sauerstoff* einen entschieden günstigen Einfluss auf den comatösen Zustand, welcher jedes Mal wieder eintrat, so oft die Einathmung unterbrochen wurde. Es gelang, auf diese Weise die Opiumvergiftungserscheinungen zu beseitigen; indessen entwickelte sich ohne nachweisbare Ursache am Tage nach der Vergiftung Lungenentzündung, welche auf beide Lungen sich ausdehnte und mehrere Tage später den Tod des Kranken zur Folge hatte. In welcher Beziehung die Sauerstoffinhalationen zu dem Auftreten der Pneumonie standen, lässt sich natürlich nicht ermitteln.

In einem Falle von Todd (Amer. Journ. of med. Sc. Jan. p. 131) gelang die Lebensrettung eines Mannes, welcher binnen

10 Min. zuerst 1/2 Unze, dann über 6 Drachmen. im Ganzen 40 Gran Opium entsprechend, verschluckt hatte, trotzdem die mit Gewalt beigebrachten Brechmittel, selbst 30 Gran Zinkvitriol mit der gleichen Menge Ipecacuanha, keine Emese hervorriefen, hauptsächlich unter dem Gebrauche von subcutaner Injection von Whisky. Günstigen Einfluss schienen in diesem Falle auch gleichzeitig mit dem Whisky subcutan applicirtes *Veratrin* zu äussern, während die hypodermatische Application von Atropin die Symptome anscheinend verschlimmerte und deshalb nicht fortgesetzt wurde.

Heilung der Opiophagie. — Parrish (Philadelph. Med. a. Surg. Rep. Nov. 22. p. 351) spricht sich in Bezug auf die Entwöhnung von Liebhabern des Opiums gegen diejenigen Curen aus, welche die plötzliche Entziehung des Opiums erfordern und hält die allmälige Verkleinerung der Dosen für das sicherste und am wenigsten eingreifendste Verfahren, wobei er betont, dass die meisten Opiumesser körperlich und geistig reducirt seien und namentlich eines moralischen Trösters bedürften, was bei der Behandlung vom Arzte niemals vergessen werden dürfe. Durch allmälige Entziehung des Opiums werde der Shock vermieden, welchen das plötzliche Abbrechen unfehlbar mit sich bringe. Parrish führt einen Fall an, wo ein Opiophage aus besseren Ständen wegen eines im Opiumrausche verübten Vergehens ins Gefängniss kam und in Folge der dort natürlicherweise stattfindenden absolnten Entziehung des Genussmittels höchst elend wurde, trotz dieser Entziehungscur aber beim Verlassen des Gefängnisses sofort in sein altes Laster verfiel, so dass also die Entziehung auch nicht absolut vor Rückfällen sichert. Bei der allmäligen Entziehung handelt es sich vor Allem darum, den Pat. in möglichst kurzer Zeit auf die normale Dosis des Opiums oder Morphiums zurückzuführen und dann unter tonisirender Behandlung das Aufgeben derselben zu veranlassen. Parrish heilte einen Mann, welcher täglich 60 Gran Morphium verzehrte, in der von ihm befürworteten Weise. In Bezug auf die Entstehung der Leidenschaft wird angegeben, dass die betreffenden Individuen in der Regel zuerst wegen irgend eines Leidens medicinale Gaben Opium nehmen und sich unter Steigerung der Gabe allmälig an colossale Dosen gewöhnen; doch hat Parrish auch einen Fall beobachtet, wo ein Mann das Opium zu dem Zwecke nahm, um in Volksversammlungen besser als Redner brilliren zu können.

Opiumliebhaberei bei Thieren. — Die Agricultural Gazette of India macht darauf aufmerksam, dass Thiere, welche einmal Opium kennen gelernt, demselben nicht minder Geschmack abgewinnen, wie die Menschen, welche sich einmal an dasselbe gewöhnten. In China werden die mit Mohn bestellten Felder sorgfältig eingezäunt, damit die Thiere nicht hinein gelangen können, Pferde und Kühe, welche einmal an Mohnfressen gewöhnt sind. kränkeln und sterben, wenn man ihnen den Mohn wieder entzieht. Schweine, die man mit Mohnköpfen füttert, werden schnell

fett, müssen dann aber schnell geschlachtet werden. Man behauptet, dass die Bienen, welche einst in der chinesischen Provinz Yünnan so zahlreich waren, sich wie versessen auf den Mohn zeigten und nur ungern an andere Pflanzen gingen. In einer Opiumfabrik fanden sich Nachts Ratten ein, um die Opiumdünste einzuathmen. Während der Einnahme der Stadt durch die Rebellen hatte die Fabrik ihre Arbeiten eingestellt und das Haus war von Menschen verlassen; als die Arbeiten wieder begonnen wurden, fand man eine Menge todter Ratten auf dem Flechtwerk, auf welchem sie früher die Opiumdünste eingeathmet hatten (Archiv d. Pharm., Juli 1873 p. 83).

Opiumconsum auf Java. — Nach einer im Juniheft des Archivs für Pharmacie p. 559 gemachte Mittheilung beträgt der Verbrauch in der Residenzstadt Samarang, welche 1,254,589 Javaner und Chinesen zählt, jetzt monatlich im Durchschnitt 60 Pikols (à 133 Pfund), ohne das, was die Regierung den Bauern liefert. Der Verbrauch hat einmal sogar 20 Pikols in zwei Tagen betragen! In der Residenzstadt Japava mit 671,618 Seelen wurden vom 23. März bis 8. April 1872, also in kaum einem halben Monate, 33 Pikols verbraucht; dazu kommt noch das geschmuggelte Opium.

17. Sumachineae.

Rhus Toxicodendron L. — Sam. C. Busey (Amer. Journ. of med. Sc. Oct. p. 436) entwirft nach Amerikanischen Beobachtungen, namentlich auf Grundlage von drei eigenen, an 5 Personen gemachten Beobachtungen, ein Bild der durch den Giftsumach bedingten Hauteruption, welche gewöhnlich in der Mitte zwischen Erysipelas und Ekzem hält sich von der Berührungsstelle auf die ganze Körperoberfläche erstrecken kann und zugleich mit heftigem Brennen und Jucken verbunden ist. Dieselbe kann nicht allein durch directe Berührung, sondern auch durch den Contact mit Personen, welche mit dem giftigen Strauche in Berührung gekommen sind, entstehen. In dem einen Falle von Busey erkrankte ein Kind offenbar durch die Berührungen seines Vaters, welcher mehrere Stunden zuvor sein Pferd an einem Rhus angebunden hatte. Auch die gleichzeitig und am intensivsten afficirte Mutter scheint auf dieselbe Weise zu der Krankheit gekommen zu sein. In einem anderen amerikanischen Falle theilte eine Wärterin die Affection einem Kinde mit, obschon sie sich, ehe sie dasselbe berührte, mit Wasser und Seife und darauf auch noch mit Weinessig die Hände gewaschen hatte. Auch Professor Maisch verbreitete das Leiden wiederholt durch Händedruck, als er sich mit einer chemischen Untersuchung der Giftsumachblätter beschäftigte, in denen er eine eigentliche flüchtige Säure constatirte. Weiterverbreitung des Exanthems bei einem und demselben Individuum auf bedeckte Körpertheile vermittelst der afficirten Hände sind nichts Seltenes und übrigens auch schon in

Europa beobachtet. In allen Fällen handelt es sich um directe Weiterbeförderung des Giftes, von welchem minimale Mengen den Ausschlag zu produciren vermögen; den Inhalt der Ekzembläschen ruft weder auf der unverletzten Haut noch bei Inoculation denselben hervor. Das Leiden tritt, je nach der Empfänglichkeit des Individuums entweder sofort oder erst in einigen Tagen auf und dauert durchschnittlich 8—14 Tage. Eigentliches Fieber scheint dabei nur ausnahmsweise vorzukommen. Auffallend ist die Wiederkehr des Exanthems nach Jahresfrist, ohne dass eine anderweitige Berührung mit dem Giftsumach stattgefunden hat. Busey sah dies bei einer Patientin sogar zwei Jahre nach einander. — Als hauptsächlichstes Heilmittel erwies sich Busey die Anwendung von Waschungen mit Schmierseife, durch deren Gehalt an Alkali eine Neutralisation der giftigen Säure bewirkt werden soll; von günstigem Einflusse auf Brennen und Jucken erwies sich auch Glycerin und Unguentum Glycerini, Bleizuckerlösungen, durch welche die Säure des Giftsumachs in ein unschädliches Salz verwandelt werden soll, waren bei Busey's Patienten ohne Erfolg. Uebrigens werden in Amerika eine Reihe von Kräutern aus den verschiedensten Familien vom Volke als wirksam bei dem in Frage stehenden Leiden angesehen.

Buchheim (Arch. d. Path. H. 1. p. 28) ist der Ansicht, dass der giftige Stoff von Rhus Toxicodendron Cardol sei, was bei der Verwandtschaft des Giftsumachs mit den Anacardiaceen nicht unmöglich erscheint, zumal da nach Buchheims Versuchen das Cardol in ganz ähnlicher Weise wie der Giftsumach wirkt. Bei zahlreichen Versuchen, die B. theils an sich selbst, theils an Anderen mit käuflichem Cardol anstellte, traten die Blasen oft erst nach 24 Stunden oder selbst später ein. Wurde die Haut nicht sorgfältig von jeder Spur des angewandten Mittels gereinigt, so ist es, da das nach Application des Cardols eintretende Jucken zum Kratzen Veranlassung giebt, fast unmöglich, eine Uebertragung geringer Spuren davon nach anderen Körperstellen, z. B. die Augengegend, die Genitalien u. s. w. zu vermeiden. An diesen Theilen zeigt sich dann zwar keine grössere Blase, wohl aber Anschwellung und starkes Jucken. Nach 1—2 Tagen bildet sich dann sowohl hier, als in der Umgebung der Applicationsstelle ein ekzematöser Ausschlag aus. Im auffallenden Contraste zu dieser intensiven Wirkung steht das Verhalten im Darmcanale. Das Cardol besitzt nur einen schwachen eigenthümlichen, kaum scharf zu nennenden Geschmack. B. konnte dasselbe zu 3—4 Tropfen einnehmen, ohne irgend eine auffallende Erscheinung wahrzunehmen. Diese Wirkungslosigkeit wird erklärt aus der vollständigen Unlöslichkeit des Cardols in wässrigen Flüssigkeiten. Auch in dieser Beziehung verhält sich der Giftsumach analog. Kaut man ein frisches Blatt von Rhus Toxicodendron, so wird nur ein schwach adstringenter Geschmack bemerkbar. Ebenso erscheint der ausfliessende Milchsaft fast geschmacklos, namentlich ohne jede Spur von Schärfe. Nach einiger Zeit fängt jedoch

der äussere trockne Theil der Lippen, so weit derselbe beim Kauen der Blätter mit Speichel benetzt worden war, an, empfindlich zu werden und anzuschwellen, worauf sich nach einigen Tagen die Oberhaut abstösst. Als B. einen Tropfen des Milchsaftes auf der inneren Fläche des Vorderarms eintrocknen liess, blieb ein schwarzer Fleck auf der Haut zurück, ohne dass irgend eine besondere Empfindung wahrzunehmen war. Nach 48 Stunden hatte sich unter jenem Flecke eine ganz schmerzlose Blase gebildet. In der Umgebung der Blase trat jedoch ein ekzematöser Ausschlag auf, welcher durch lästiges Jucken zu öfterem Kratzen Veranlassung gab, wobei jedoch die Blase nicht verletzt wurde. Im Laufe der nächsten Tage stellte sich an den verschiedenen Körperstellen, im Gesicht, auf der Brust, an den Oberschenkeln, besonders an den Genitalien dasselbe Eczem ein. Scrotum und Präputium wurden dabei stark ödematös. Da das mit dem ausgebreiteten Eczem verbundene Jucken nicht bloss am Tage sehr lästig war, sondern auch die Nachtruhe störte, so beseitigte B. dasselbe endlich durch Umschläge mit Bleiwasser. Wirklich hat auch Buchheim aus den Giftsumachblättern durch Ausziehen mit Aether, Petroleumäther und Weingeist eine in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten zur Haut dem Cardol gleichende Substanz erhalten.

17. Sapindaceae.

Saponin. — Ueber diesen bisher wenig untersuchten Stoff hat Köhler ausser einer umfassenden Monographie (Lit. Vzchn. Nro. 65) einzelne Aufsätze, so im Arch. für exper. Pharmakol. H. 2. p. 138 und im Arch. für Pharm. p. 214, publicirt, so dass jetzt wohl kaum ein Stoff vorliegt, welcher so gründlich studirt wäre.

In gerichtlich chemischer Beziehung weist Köhler darauf hin, dass für das Saponin der physiologische Vergiftungsnachweis, insonderheit mit Bezugnahme auf die eigenthümliche locale Anästhesirung, welche Saponin hervorbringt, zu benutzen sei, da völlig characteristische chemische Reactionen fehlen. Doch hat er das Verhalten des Saponins in chemischer Hinsicht ermittelt:

1) Saponin gibt mit Wasser eine wie Seifensolution schäumende, opalisirende Auflösung. In Aether ist es unlöslich, dagegegen löst es sich in Petroleumäther, Benzin, Chloroform und Amylalkohol.

2) Concentrirte Schwefelsäure gibt damit eine carmoisinrothe, einen Stich in's Bräunliche besitzende Auflösung, welche nach viertelstündlichem Stehen einen violett-azurblauen Rand zeigt.

3) Bichromatzusatz zerstört diese Reaction und lässt eine schmutziggrünliche Flüssigkeit entstehen.

4) In verdünnter und concentrirterer Salpetersäure löst sich Saponin mit gelber Farbe leicht und ohne einen Rückstand zu hinterlassen auf.

5) Zusatz von Bichromat giebt auch in der salpetersauren Lösung zu keinerlei Farbenreaction Anlass.

6) Beim Kochen des Saponin mit concentrirter Phosphorsäure tritt weder ein characteristischer Geruch auf, noch kommt eine Farbenreaction dabei zu Stande.

7) Zusatz von Bichromat zu der phosphorsauren Lösung ändert an diesen Verhältnissen nichts.

8) Mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft gibt Saponin eine graue Gallerte, Bichromatzusatz bewirkt nur eine dunklere Lösung.

9) Essigsäure löst Saponin farblos (und schwierig) auf; auch hierbei bedingt Bichromatzusatz keine Farbenänderung.

10) Dass das Saponin durch verdünnte Mineralsäuren nach Art anderer Glykoside gespalten wird, ist in der Einleitung bereits bemerkt.

11) Ammoniakflüssigkeit löst Saponin schon in der Kälte unter Schaumbildung; Essigsäurezusatz (auch in der Kochhitze) trübt diese Lösung unter Wiederabscheidung des Saponin.

12) Kaustische Natronlösung nimmt Saponin ebenfalls auf; die Lösung bleibt aber stets weniger klar und schäumt ganz wie Seifenlösung; Essigsäurezusatz bringt auch hier die unter 11 erwähnte Veränderung hervor.

13) Genau wie Ammoniak und Natronhydrat verhält sich Kalihydrat.

14) Auch Alkalicarbonate liefern schäumende, opalisirende Saponinlösungen; Säurezusatz präcipitirt das Glykosid auch aus diesen.

15) Die Bicarbonate der Alkalien verhalten sich den Carbonaten analog.

16) Durch Galläpfeltinctur wird in Saponinlösung eine weissliche, flockige, in der Kochhitze wieder verschwindende Trübung erzeugt.

17) Ebensolche weissliche Trübungen bedingen Kaliumeisencyanid und Rhodankalium, während

18) Kaliumeisencyanür die Saponinlösung nicht ändert.

19) Jod-jodkalium,

20) Bichromat von Kali,

21) Pikrinsäure verändern Saponinlösungen ebensowenig.

22) Barythydrat fällt Saponinlösungen weiss; der Niederschlag ist in der Kochhitze unauflöslich und ballt sich zusammen.

23) Bleiessig erzeugt ebenfalls einen voluminösen, weissen, beim Kochen zusammenballenden, unlöslichen Niederschlag.

24) Aus alkalischer Kupferlösung scheidet Saponin nur Spuren von Kupferoxydul ab; die reine Kupfersulfatlösung wird dadurch nicht alterirt.

25) Essigsaures Zink,
26) Eisenchlorid,
27) Chlorzinn,
28) Arsenige Säure und
29) Millon'sches Reagens

} erzeugen in Saponinlösungen in der Kochhitze nicht wieder verschwindende Trübungen.

30) Silbernitratlösung wird beim Kochen mit Saponin langsam verändert (reducirt).

31) Goldchlorid und
32) Quecksilberchlorid } geben keine Reactionen.

In Bezug auf das physiologische Verhalten des Saponins geben wir aus Köhler's Monographie die Schlusssätze wieder:

1) Subcutane Injection von 4—6 Tropfen concentrirter Saponinlösung bedingt vollständiges Erlöschen der Reflexerregbarkeit an der local saponisirten Körperstelle (binnen 5 Min.).

2) Ligatur en masse der Schenkelgefässe und Aortenklemme beschleunigt, Durchschneidung des Ischiadicus am Oberschenkel verlangsamt (bei Injection unter die Haut an die Wade) diese local anästhesirende Wirkung des Saponin wesentlich.

3) Dieselbe kommt auch bei curarisirten Fröschen, und zwar ebenso schnell als bei nicht curarisirten, zu Stande.

4) Dieselbe stellt sich auch an nach der Gefässligatur amputirten Gliedmassen, wenn auch in fünfmal längerer Zeit als beim intacten Versuchsthiere, ein.

5) Die Muskeln an der Injectionsstelle büssen nach Saponininjection ihre Erregbarkeit durch mechanische, chemische und elektrische Reize binnen 20—25 Min. gänzlich ein und verfallen der Todtenstarre ohne Veränderungen ihrer feineren Structur, namentlich Verfettung, zu erleiden.

6) Diese deletäre Wirkung des Saponin auf die Muskeln kommt zum Theil unabhängig von den sogleich zu erörternden Veränderungen der sensiblen und motorischen Nerven zu Stande.

7) Subcutan injicirte Saponinlösungen (6 Proc.) setzen die Erregbarkeit der sensiblen Nerven an der Applicationsstelle der Länge der Einwirkung proportional herab und führen bei hinreichend langer Dauer der letzteren das Absterben für Reize auch der sensiblen Nervenfasern herbei. Auch in der feineren Structur der Nerven an der Injectionsstelle sind durch das Saponin bedingte Veränderungen nicht nachweislich.

8) Diese Paralysirung der sensibeln Nerven entwickelt sich unabhängig von den Nervencentren local und bleibt zuvörderst auf den saponisirten Abschnitt eines Gliedes beschränkt.

9) Zwischen den in erster Linie vom Gift afficirten Nervenstrecken und den Nervencentren liegen bei subcutaner Application des Saponin stets solche, deren Sensibilität so lange ganz intact bleibt, bis — nach Anwendung grösserer Giftmengen — ein Uebergang der letzteren in die Blutbahn stattgefunden hat. Alsdann werden auch die zwischen der Injectionsstelle und dem Nervencentralorgan belegenen früher verschont gebliebenen Nervenstrecken und schliesslich auch das Rückenmark in Mitleidenschaft gezogen.

10) Ebenso findet eine locale Paralysirung der motorischen Nerven an der Injectionsstelle statt; auch diese Nerven gehen ihrer Erregbarkeit durch elektrische Reize ziemlich rasch gänzlich verlustig.

11) Auch diese Lähmung der motorischen Nerven kommt,

unabhängig von den Nervencentren und zuvörderst auf die der Applicationsstelle entsprechenden Abschnitte der genannten Nerven beschränkt zu Stande und gilt das unter 9 über die sensiblen Nerven Angegebene (Dazwischenliegen intacter Nervenstrecken zwischen den afficirten der Injectionsstelle und dem Rückenmark, Fortschreiten der Lähmung von den peripherischen Strecken der Injectionsstelle nach den dem Centrum näher gelegenen u. s. w. nach der Resorption des Giftes) auch für die motorischen Nerven.

12) Die Uebertragungsorgane zwischen Nerv und Muskel werden stets später, als die Nerven selbst vollständig gelähmt.

13) Die Capillaren der Injectionsstelle contrahiren sich wenige Minuten nach Ausführung der Injection bedeutend und die Circulation in denselben steht längere Zeit still, um erst in den grösseren Capillaren u. s. w. wieder zu beginnen.

14) Auch die Bauchaorta und V. Cava inferior contrahiren sich bei Injection von grösseren Mengen Saponinlösung in das Cavum Peritonei äusserst lebhaft. Kommt diese Wirkung des Giftes im Momente der Vorhof-Systole zur Geltung, so tritt plötzlicher und dauernder Herzstillstand bei Fröschen ein, fällt sie mit dem Momente der Diastole zusammen, so wird das Herz mit Blut aus der V. Cava überlastet, und es dauert, wenn das Thier nicht an Herzlähmung plötzlich verendet, lange Zeit, ehe sich das durch die Saponinwirkung in seinen Functionen beeinträchtigte Herz dieses Ballastes entledigt und sein normales Volumen wieder anlangt.

15) Wird das Froschherz direct mit Saponinlösung bepinselt, so sinkt die Zahl seiner Contractionen unter Stillständen von halbminutlicher Dauer bis unter die Hälfte der normalen herab. Die Herzcontractionen erfolgen immer langsamer und schliesslich tritt dauernder Herzstillstand ein.

16) Durchschneidung der Nn. Vagi vor, und Reizung der auf Elektroden gebrachten Vagusstümpfe während des Versuches, ändern an dieser Verlangsamung der Herzaction und dem Auftreten längerer, temporärer Herzstillstände nichts.

17) Man muss sonach ein gänzliches Aufgehobensein des Tonus der Vagusendigungen im Herzen bei Saponisirung des letzteren annehmen.

18) Auch Zerstörung des Rückenmarks (Halstheiles) nebst Vagusdiscision vor der Bepinselung des Herzens ändert an den beschriebenen Erscheinungen nichts, und muss diese nach Vagusdiscision und Zerstörung des Halsmarkes beim Frosch eintretende Verlangsamung der Herzaction mit einer Lähmung der Beschleunigungsnerven des Herzschlages in Zusammenhang gebracht werden.

19) Werden sonach sowohl die Vagusendigungen im Herzen, als die an dasselbe tretenden Beschleunigungsnerven aus dem Sympathicus durch das Saponin gelähmt, so kann die Steuerung des saponisirten Froschherzens nur noch durch die in die Herzsubstanz eingebetteten Ganglien geschehen und die Herzbewegung

nur noch so lange, als erstere functionsfähig und die Muskelfasern des Herzens irritabel bleiben, andauern.

20) Die Verlangsamung der Contractionen des Froschherzens kommt auch, wenn das Saponin auf eine Lunge, in den Magen, Darm oder in das Cavum Peritonei gespritzt wird, zur Beobachtung.

Das saponisirte Froschherz steht stets in der Systole still. In der Regel contrahirt sich der Vorhof nach, während die Ventrikel bereits immobil sind.

21) Werden grössere Mengen Saponinlösung in genannte Höhle oder in den Darm des Frosches injicirt, so wird die Darmmuskulatur eher, als diejenige des Herzens gelähmt und für elektrische Reize unempfindlich.

22) Für den Kaninchendarm gilt dasselbe; hier hört vorliegenden Falles die Peristaltik eher als die Herzbewegung ganz auf und es findet sich, wenn das Gift in den Darm gespritzt wurde, starke Hyperämie und entzündliche Röthung des Darms und seiner Adnexa vor. Ob Aehnliches geschieht, wenn das Saponin in die Blase oder den Uterus von Kaninchen gespritzt wird, wurde nicht ermittelt. Bei Injection in das Cavum Peritonei wurden Blase und Uterus nicht in Mitleidenschaft gezogen.

23) Wird das vom Hirn durch Discision getrennte Frosch-Rückenmark local saponisirt (Versuch 99 und 100), so tritt heftiger Tetanus, Verlangsamung der Herzaction und darauf complete Motilitäts- und Sensibilitätslähmung der hinteren Extremitäten unabhängig vom Hirn und vom Centrum nach der Peripherie fortschreitend, ein. Wird auch das Hirn und die Medulla oblongata von der Saponinwirkung betroffen, so hört die Respiration gänzlich auf; das Thier liegt in tiefem Sopor wie todt, unbeweglich da und reagirt auch auf Insulte am Kopfe (namentlich Kitzeln der Corneae) nicht im geringsten.

24) Wird Saponinlösung in die V. Jugul. ext. von Kaninchen oder Hunden injicirt, so kommen die Wirkungen des Giftes auf die Herzbewegung noch stürmischer zur Geltung. Bei Kaninchen kommt es nach Saponin-Infusion ebenfalls zu Verlangsamung der Herzcontractionen bis auf 60 und zu zahlreichen Herzstillständen. Die Pulszahl sinkt um so tiefer, je grösser die Saponindosis war und je längere Zeit zwischen der Vergiftung und dem Eintritt des Todes liegt. Bei Hunden geht dem Tode constant ein längeres Stadium hochgradiger Beschleunigung der Herzcontractionen voran.

25) Auch bei Warmblütern contrahiren sich die Vorhöfe länger als die Herzventrikel und in der Regel bewegen sich erstere, häufig auch letztere,. noch nachdem der Herzmuskel bereits für Elektricität unerregbar geworden ist.

26) Weder Durchschneidung der Vagi noch elektrische Reizung der Stümpfe der mit dem Herzen in Zusammenhang bleibenden Stücke derselben vor oder während der Vergiftung ändert an dieser stetigen Verlangsamung der Herzaction bei Kaninchen,

der Beschleunigung derselben beim Hunde und dem Auftreten längerer Herzstillstände nicht das Geringste.

27) Auch bei Warmblütern ist sonach ein completes Aufgehobensein des Tonus der Vagusendigungen im Herzen während der Saponinvergiftung erweislich.

28) Ebenso kommt die mehrerwähnte, von längeren Herzstillständen begleitete Verlangsamung der Herzbewegung bei Kaninchen und die Beschleunigung derselben beim Hunde auch nach Vagusdiscision, Zerstörung des Halsmarkes und Durchschneidung beider Sympathici sowohl als nach elektrischer Reizung der letzteren unabänderlich zur Beobachtung. Die Beschleunigungsnerven der Herzbewegung sind sonach ihres Einflusses auf letztere durch die Saponisirung ebenso beraubt wie das regulatorische Herznervensystem; dies gilt auch für den Hund, da die bei demselben nach Saponisirung zu Stande kommende Beschleunigung der Herzaction nach elektrischer Reizung des durchschnittenen Vagosympathicus weder zu- noch abnimmt.

29) Auch das aus dem lebenden Frosche excidirte und in Saponinlösung gebrachte Herz zeigt die nämliche von Herzstillständen begleitete Verlangsamung der Bewegung und stirbt für elektrische Reize ab.

30) Auch die Steuerung des saponisirten Herzens warmblütiger Thiere können, da die in dasselbe eintretenden Vagusendigungen sowohl als die Beschleunigungsfasern aus dem N. Sympathicus durch das Gift gelähmt sind, nur die in die Muskeln eingebetteten Herzganglien besorgen. Da am Herzen warmblütiger Thiere nach Vagus- und Sympathicus-Discision Nachlass des Blutdrucks von Verlangsamung, Zunahme des gen. Druckes dagegen von Beschleunigung der Herzaction gefolgt ist, so muss das Herz des saponisirten Kaninchens, bei welchem das vasomotorische Centrum im Hirn rasch gelähmt wird, auch Retardation, das Herz des Hundes dagegen, bei welchem der Blutdruck nach der Saponinvergiftung bis kurz vor dem Tode unverändert bleibt, Beschleunigung der Herzcontractionen zeigen. Der Grund der erhalten bleibenden Irritabilität der Herzmuskulatur wird dabei stets als ein sehr wesentlicher Factor mit in Anschlag zu bringen sein.

31) Auch bei Kaninchen und Hunden werden die Herzventrikel, während sich, wie gesagt, die Vorhöfe häufig noch contrahiren, leer aber schlaff, rechterseits gewöhnlich ein kleines Coagulum enthaltend, angetroffen.

32) Auch die Herzmuskulatur warmblütiger Thiere stirbt, wenn nicht plötzlicher Tod durch Lähmung des Herzens oder Respirationsstillstand bedingt wurde, für elektrische Reize ab und verfällt der Todtenstarre; mikroskopisch wahrnehmbare Veränderungen der feineren Structur des Herzmuskels, namentlich Verfettung, waren dabei nicht erweislich.

33) Das Saponin bewirkt eine beim Kaninchen sehr bald in Lähmung übergehende Reizung des vasomotorischen Centrum im Gehirn.

34) Ebenso afficirt bezw. lähmt es das respiratorische Centrum in der Medulla oblongata. Grosse Saponindosen lähmen es plötzlich und ist alsdann Tod des Thieres nach wenigen Athemzügen (während das Herz noch pulsirt) die Folge. Mittlere Dosen führen die Lähmung allmälig herbei und bewirken ein stetiges Sinken der Athemfrequenz. Ueberstehen die Thiere die Saponinvergiftung, so nimmt mit der Reconvalescenz die Athemfrequenz wieder zu.

35) Dass diese Lähmung der Respiration bei Saponinvergiftung centralen Ursprungs ist, wird dadurch erweislich, dass sie sich bei Thieren mit durchschnittenen Vagis in noch bedeutenderem Masse äussert.

36) Die Thatsache, dass, wenn bei saponisirten, intacten Thieren und nach Eintritt des obenerwähnten Sinkens der Athemfrequenz die N. Vagi durchschnitten werden, eine nochmalige, plötzliche Verminderung der Zahl der Athemzüge bis auf die Hälfte im Momente der Vagusdiscision eintritt, spricht dafür, dass die Vagusursprünge im Hirn durch die Saponinwirkung nicht complet gelähmt werden.

37) Mit der Verlangsamung der Herzschläge bei Kaninchen (Beschleunigung bei Hunden) geht ein stetiges Sinken des Blutdruckes bis auf ein Minimum Hand in Hand. Spritzt man grosse Saponinmengen in die Vena jugularis ext., so geht diesem Sinken des Blutdrucks eine kurze Steigerung desselben im Augenblicke der Injection voran.

38) Die Folgen des Daniederliegens der Herz- und Athemfunctionen bei Saponinvergiftung warmblütiger Thiere sprechen sich in sehr bedeutendem, stetigem Sinken der Körpertemperatur aus.

39) Durch die Rückenmarkszerstörung kommt bei Saponinvergiftung keinerlei, wenn auch nur vorübergehende Steigerung der Temperatur zu Stande.

40) Nach Injection von Saponin in die Venen oder Application desselben per os werden die unter 1—12 erörterten Lähmungen der peripheren sensiblen und motorischen Nerven nicht beobachtet.

41) Ebenso werden in diesem Falle die Muskeln nicht mit ergriffen.

42) Die an saponisirten Thieren wahrzunehmenden klonischen und Streckkrämpfe dürften mehr auf den deletären Einfluss des Gifts auf die Herz- und Athemfunctionen als auf tiefergreifende Veränderungen der Gewebselemente, namentlich des Rückenmarks zu beziehen sein. Das Fehlen aller Lähmungserscheinungen und das Intactbleiben der Reflexerregbarkeit bei directer Einbringung des Giftes in die Blutbahn oder Resorption desselben vom Magen oder Darm aus dient dieser Ansicht zur weiteren Stütze. Nur bei Fröschen kommen unter den angegebenen Verhältnissen Lähmungen zur Beobachtung.

43) Das Verhalten der Pupille nach Saponinvergiftung ist

variabel. Es wurde sowohl Erweiterung (ante mortem) als Verengung wahrgenommen.

44) Saponisirte Thiere erscheinen taumelig und träge zu Bewegungen. Bei den Obductionen wird Hirnhyperämie zuweilen, aber keineswegs constant angetroffen.

45) Injicirt man Saponin durch eine Carotis direct ins Hirn eines Kaninchens, so findet sich in letzterem auf der der Injection entsprechenden Seite vermehrter Blutreichthum und ein bald mehr, bald minder ausgedehnter röthlicher Erweichungsheerd an der Basis.

46) Blutdruck, Temperatur, Puls- und Athemfrequenz sinken bei Kaninchen auch nach Beibringung des Giftes, und zwar ebensowohl nach kleinen wie nach grossen Saponin-Dosen vom Magen aus stets.

47) Nach Injection von Saponinlösung in Magen oder Mastdarm findet man die genannten Organe entzündlich geröthet und ihre Gefässe, namentlich die an der kleinen Curvatur des Magens verlaufenden, stark injicirt. Spritzt man das Gift in das Cavum Peritonei, so fallen diese Anomalien der Blutvertheilung fort, zum Beweis, dass sie nur nach Resorption von der Schleimhaut des Darm-Canals zu Stande kommen.

48) Alienationen der Menge und Beschaffenheit des Harns und der Excremente werden weder bei Infusion noch bei Application des Saponin per os wahrgenommen. Speichelfluss ist kein Symptom der Saponinvergiftung.

49) Die Veränderungen, welche das Saponin betreffs seiner chemischen Zusammensetzung beim Uebergange in's Blut erleidet, sowie diejenigen, welche es dabei in der Constitution der letzteren hervorruft, sind zur Zeit unbekannt.

50) Dürfte dem Saponin, wie bereits Pelikan hervorhob, auch mit grosser Wahrscheinlichkeit (endgültig ist diese Frage nur durch das klinische Experiment zu lösen) eine Zukunft als lokales Anästheticum bevorstehen, so muss doch, was genanntem Forscher entging, auf die mit seinem Gebrauch, bezw. Uebergang in die Blutbahn, verknüpften Gefahren (Lähmung des Herzens, des vasomotorischen und Athmungs-Centrum) ein grosses Gewicht gelegt werden. Ueber die Höhe der bei Menschen zu operativen Zwecken zu injicirenden Saponinmengen werden später anzustellende Versuche entscheiden müssen. Innerlich hat Schroff seine Versuchspersonen bis 0,2 Grm. Saponin nehmen lassen. Vielleicht gibt die Puls- und Temperatur herabsetzende Wirkung desselben zu therapeutischer Anwendung bei hypersthenischem Fieber Veranlassung. Dagegen dürfte die von St. Ange vorgeschlagene Benutzung desselben gegen Gebärmutterblutungen eben wegen seines paralysirenden Einflusses auf die Herzbewegung, das vasomotorische und Athmungscentrum keine Nachahmung verdienen.

Speciellere Untersuchungen Köhler's betreffen das Verhalten des Saponins und *Digitalins* in Bezug auf ihre Herzwirkung.

Auch hier müssen wir uns beschränken, die Schlusssätze wiederzugeben:

1) Das durch Saponin gestillte Froschherz wird durch Digitalin, das durch letzteres zum Stillstand gebrachte durch Saponin wieder in Bewegung gesetzt. Digitalin wirkt hierbei durch starke Erregung der musculomotorischen Ganglien, Saponin durch Herabsetzung der durch das Digitalin hochgradig — bis zum Stillstande in der Systole oder Diastole — erregten Hemmungsmechanismen (Vagusendigungen) im Herzen.

2) In gleicher Weise ruft Digitalin nach Saponin- und Saponin nach Digitalininjection Beschleunigung der auf das Aeusserste retardirten Herzaction hervor.

3) Digitalin bedingt, wie man am freigelegten Froschherzen und an von Kaninchen und Hunden gewonnenen Kymographioncurven nachweisen kann, am Saponinherzen Verstärkung der completer und ergiebiger werdenden Herzcontractionen. In den Curven spricht sich diese Thatsache in erheblichem Höherwerden der Pulswelle aus.

4) Digitalininjection vermag die auf Saponisirung folgende Lähmung der Vagusendigungen und Hemmungscentren im Herzen längere Zeit, aber nicht dauernd hintanzuhalten.

5) Ebenso vermag Digitalin das nach Saponinbeibringung bei Kaninchen stetig und rapid, bei Hunden dagegen langsam erfolgende (in Paralysirung der Gefässnerven begründete) hochgradige Sinken des Blutdrucks lange Zeit aufzuhalten.

6) Nicht minder verzögert die Digitalininjection den Eintritt der die Saponinvergiftung charakterisirenden, intensiven Herabsetzung des Athemcentrums in der Medulla oblongata. Die sonst bis auf die Hälfte (und darunter) der gewöhnlichen Zahl der Athemzüge verlangsamte Respiration saponisirter Kaninchen und Hunde bewahrt bis kurz vor dem Tode eine mittlere Frequenz.

7) Dagegen vermag Digitalin — wie vorauszusehen, da es selbst Temperaturerniedrigung bedingt — das schnelle und tiefe Sinken der Körpertemperatur bei saponisirten Kaninchen und Hunden nicht aufzuhalten.

18. Leguminosae.

Spartium scoparium L. — Das von Stenhouse entdeckte und als *Spartein* bezeichnete sauerstofffreie flüchtige Alkaloid des Besenginsters verhält sich nach den von Johannes Fick im Laboratorium für experimentelle Pharmakologie zu Strassburg ausgeführten und im Archiv für exp. Pathol. u. Pharmakol. H. 6. p. 397 veröffentlichten Versuchen an Fröschen und Säugethieren dem Organismus gegenüber ziemlich ähnlich dem Coniin, von welchem es sich in der Zusammensetzung nur durch ein Minus von H_4 unterscheidet. 0,05—0,07 Grm. bedingen bei Säugethieren eine in $^1/_2$—1 St. vorübergehende geringe Steigerung der Puls- und Respirationsfrequenz, Schläfrigkeit und Trägheit; 0,15—0,20 bedin-

gen zuerst Somnolenz, Taumeln und schwankenden Gang, starke Steigerung der Respirationsfrequenz bis zur 2—3fachen Höhe, adäquate Steigerung der Pulsfrequenz, dann Dyspnoe, Sinken der Athemzahl unter die Norm, allgemeine Convulsionen und Tod, dem häufig Diurese und constant Pupillenerweiterung kurz vorhergeht. Ueber die physiologische Wirkung des Sparteïns auf die einzelnen Systeme und Organe stellt Fick folgende Sätze auf:

1) Das Sparteïn beeinträchtigt sowohl bei Fröschen, soweit sich dieses beurtheilen lässt, als auch bei Säugethieren die Gehirnthätigkeit und kann daher gewissermassen als Narcoticum betrachtet werden; es ist aber diese Wirkung auf das Gehirn keine sehr intensive, da selbst bei den höchsten Graden der Vergiftung kein völliges Schwinden des Bewusstseins beobachtet wird.

2) Das Sparteïn besitzt starke Giftwirkungen auf das Rückenmark, dessen Reflexthätigkeit es namentlich in hohem Grade herabsetzt.

3) Das Sparteïn lähmt die motorischen Nerven, die nach Application einer grösseren Gabe des Giftes ihre elektrische Erregbarkeit völlig einbüssen.

4) Durch das Sparteïn wird in kurzer Zeit und nach verhältnissmässig kleinen Gaben die elektrische Erregbarkeit des Vagus aufgehoben, so dass durch Reizung desselben kein hemmender Einfluss auf die Herzbewegungen mehr ausgeübt werden kann. In grösseren Gaben jedoch lähmt es die Hemmungscentra selbst, so dass weder durch Sinusreizung noch durch Muscarin ein diastolischer Herzstillstand hervorgerufen wird.

5) Bei der Sparteïnvergiftung scheint der Tod bei Säugethieren durch eine Lähmung des Respirationscentrums bedingt zu sein und durch Anwendung der künstlichen Respiration lässt sich das Leben der vergifteten Thiere längere Zeit hindurch erhalten.

Cytisus Laburnum L. — Hinckeldeyn (Deutsche Klin. 27. p. 252) berichtet über eine bei Lübeck vorgekommene Vergiftung von drei Kindern, welche am Wege einen Strauch mit überwinterten Schoten und wahrscheinlich auch reifen Samen von Cytisus Laburnum gefunden und von den Schoten und Samen genossen hatten.

Zwei Knaben von 5 Jahren verfielen in Krämpfe, heftiges Erbrechen, mit welchem bei dem Einen sogar Blut ausgeworfen wurde, und Bewusstlosigkeit und starben in $^3/_4$—1 Stunde. Hinckeldeyn fand bei der Section keine Spur von Entzündung in Magen und Darm, aber bei einem der Knaben war offenbar in Folge des heftigen Erbrechens bei stark gefülltem Magen eine Ruptur des letzteren eingetreten, durch welche ein Austritt der Magencontenta in die Bauchhöhle stattgefunden hatte. In dem letzteren fanden sich Cytisushülsen vor. Ein dritter Knabe von $3^1/_2$ Jahren, welcher weniger genossen hatte, kam mit Erbrechen davon.

Physostigma venenosum Balf. — Köhler (Archiv für exper.

Pharmacol. H. 4 u. 5. p. 277) hat eine interessante Studie über Calabarextract und dessen Herzwirkung geliefert, woraus wir nur entnehmen, dass der Antagonismus von Atropin und Calabar beim Frosche nicht existirt, während K. beim Hunde die Angaben Fraser's über den Antagonismus beider, auch in Hinsicht der letalen Dosis, bestätigt.

Die *Einwirkung des Atropins und Physostigmins* ist durch Rossbach und Fröhlich (Würzb. med. phys. Verhandl. V. H. I. p. 1. Litvzg. 71) einer sehr gründlichen Untersuchung unterworfen worden, welche z. Th. höchst interessante und überraschende Resultate ergeben hat, die auch auf das Verhalten der antagonistischen Wirkung der Gifte überhaupt Streiflichter fallen lässt.

Rossbach und Fröhlich fanden bei Experimenten mit minimalsten Gaben am Kaninchenauge, dass die erste Wirkung des Atropin in einer Verengerung der Pupille besteht, die mehr oder weniger lang andauernd entweder wieder zur Normalweite oder zu einer endlichen Erweiterung führt. Die durch kleinste Mengen Atropin verengte Pupille konnte durch einfallendes starkes Licht reflectorisch noch mehr verengt werden und erweiterte sich umgekehrt bei abnehmender Intensität des einfallenden Lichtes. Durchschneidung des Halssympathicus übte keinen Einfluss aus, Reizung desselben aber erweiterte die Pupille. Hiernach ist die Verengerung bei minimalsten Atropingaben einzig durch Erregung der Oculomotoriusendigungen bedingt. Ob der *Sphincter* selbst gelähmt oder seine Function nur herabgesetzt ist, hängt allein von der Dosirung ab. Denn im Anfange der Giftwirkung oder bei kleinen Dosen konnten R. und F. auf directe electrische Reizung in mehreren Fällen eine deutliche Verengerung der atropinisirten erweiterten Pupille um 1—2 Mm. nachweisen, bei starken Gaben und nach längerer Einwirkung war selbst durch starke Ströme, die von der Pupille aus auf den Irisrand einwirkten, keine Verengerung mehr zu erzielen. Uebrigens liess sich auch an manchen normalen nicht atropinisirten Kaninchenaugen auf diese Art der electrischen Reizung keine Verengerung erzielen. Alle Versuche zeigten nach Aufhören der Reizung stets nur eine langsam wieder eintretende Erweiterung, keine Verengerung der Pupille. Die durch Atropin dilatirte Pupille, sofern nicht ein Uebermass von Atropin angewandt worden war, wurde auf Reizung des Halssympathicus stets noch mehr erweitert.

Hinsichtlich des Physostigmins fanden R. und F. stets und ohne Ausnahme, auch bei hochgradigst durch Physostigmin verengter Pupille, dass electrische Reizung des Halssympathicus immer noch eine starke Dilatation bewirkt, wonach also der Sphincter, i. e. die Oculomotoriusendigungen in demselben durch Physostigmin gereizt werden. Bei Versuchen mit sehr grossen Physostigmindosen stellte sich nach einer vorausgegangenen Verengerung eine mit stets vermehrter Gabe eintretende schliessliche Erweiterung der Pupille ein, die sich nicht anders deuten lässt, als dass durch grosse Gaben Physostigmin der Sphincter gelähmt wird.

Versuche an Fröschen ergaben das höchst merkwürdige Resultat, dass Atropin und Physostigmin auf die Froschpupille gerade umgekehrt wirkt, wie auf die Pupille der Menschen, der Katzen, Hunde und Kaninchen, wenn man dieselben Dosen anwendet. Durch Atropin (0,0004—0,001) wird die Froschpupille stets verengt, durch Physostigmin (0,002—0,008) stets erweitert.

In allen Versuchen, wo R. und F. Atropin und Physostigmin zusammen anwandten, machten sie stets die Erfahrung, dass zwar die durch Physostigmin bewirkte Pupillenenge aufgehoben wird durch nachfolgende Einbringung von Atropin, dass hiedurch die Pupille nicht allein wieder zu ihrem normalen Durchmesser zurückkehrt, sondern sogar dilatirt wird, als ob Atropin allein angewandt worden wäre.

Dagegen zeigte sich, dass Physostigmin umgekehrt nicht im Stande ist, die erweiterte Atropinpupille wieder zu verengen. Atropin ist daher bei einer gewissen Dosirung in seiner Einwirkung auf die Pupille ein Gegengift gegen Physostigmin; Physostigmin aber ist kein Gegengift gegen Atropin.

Auch in Hinsicht der Einwirkung des Atropins auf das Herz fanden Rossbach und Fröhlich an vielen Frosch- und später auch am Kaninchenherzen auf Injection kleiner und selbst mittlerer Dosen Atropin in die Vena abdominalis oder unter die Haut, ja selbst bei unmittelbarer Application auf das Herz, dass Verlangsamung der Herzthätigkeit, ja sogar diastolische Stillstände bis zur Dauer von 60 Secunden eintreten, so dass die Hemmungscentren im Herzen im Beginn gereizt, statt gelähmt werden.

Das Physostigmin wirkte auf das Herz in folgender Weise ein: Bei manchen Fröschen bewirkte das Physostigmin in kleinsten und mittleren Gaben (0,0005—0,008 Gm.) keine Veränderung, weder in der Frequenz, noch in der Qualität der Herzbewegungen. Auf Injection von 0,05 dagegen trat bei diesen selben Thieren allgemeine Herzlähmung und vollkommener Herztod ein. Bei anderen Fröschen dagegen trat auf sehr kleine Dosen (0,0005) eine entschiedene Verlangsamung der Herzthätigkeit auf: Gaben von 0,001 erzeugten dann diastolische Herzstillstände. Trotzdem zeigte sich der von der Vergiftung reizbare Vagus nach der Vergiftung nicht mehr reizbar; dagegen war immer die Erregbarkeit des im Herzen selbst gelegenen Hemmungscentrum eine äusserst gesteigerte. Reizung der Venensinus und der Vorhöfe erzeugten nach der Vergiftung bei viel weiteren Rollenabständen als vor der Vergiftung diastolische Herzstillstände. Mit dieser Zunahme der Reizbarkeit des im Herzen gelegenen Hemmungscentrum und der daraus entspringenden Pulsverlangsamung trat aber auch eine bedeutende Verstärkung der Herzsystolen auf. Die Curven wurden nicht allein höher und ausgiebiger, sondern die höchste systolische Erhöhung dauerte auch länger. Es kam so vor, dass diastolische mit systolischen Herzstillständen abwechselten. Physostigmin zeigte demnach eine gleichzeitige starke Reizung der Hemmungs- und musculomotorischen Herzcentren; in dem Kampfe beider gewann

bald das eine, bald das andere die Oberherrschaft. Bei Verstärkung der Dosis oder als der endliche Ausgang kleinerer Dosen trat Herzlähmung ein. Die Ventrikel wurden von dieser Lähmung früher betroffen wie die Vorhöfe. Bei Kaninchen sank in kleinen Gaben die Frequenz der Herzschläge und stieg die Reizbarkeit des Vagus.

In weiteren Versuchen, wobei zuerst Atropin, später Physostigmin injicirt wurde, beobachteten Rossbach und Fröhlich nie eine Abänderung der Frequenz der Herzschläge und nie eine Aufhebung der Vaguslähmung; Physostigmin war also nicht im Stande, die durch Atropin gesetzte Lähmung der Hemmungsapparate des Herzens antagonistisch aufzuheben oder nur zu schwächen. Dagegen trat constant auf die Physostigmisirung der atropinisirten Thiere vermehrte Frequenz des Herzschlages und mässiges Steigen des Blutdrucks ein. Das zu den Versuchen benutzte, von Merck bezogene Physostigmin war eine dunkelbraune, amorphe, in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser lösliche Masse. Auf das Rückenmark erwies sich das Physostigmin als ein furchtbar tetanisches Gift. Der Physostigmintetanus an Fröschen war viel heftiger und länger dauernd, wie selbst der Strychnintetanus. Die Zeitdauer seines Eintrittes war jedoch an verschiedenen Fröschen verschieden. Oft trat er fast unmittelbar nach Injection auf und dauerte fast ununterbrochen 1 Stunde lang; die Frösche waren dabei häufig 10 Minuten lang steif und starr. In manchen Fällen trat der Tetanus erst 1 Stunde nach der Einverleibung auf und dauerte $^1/_2$ Stunde. Ueber dem angeblichen Antagonismus der Strychnin- und Physostigminwirkung fanden sie bei Fröschen Folgendes: Hatte man durch Physostigmin nach den vorausgegangenen oben mitgetheilten Erscheinungen endlich vollständige Rückenmarkslähmung erzeugt (und es genügten schon Dosen von 0,002 Gm. Physostigmin, um diesen endlichen Effect zu erzielen), so hatten selbst für einen Frosch starke Gaben von Strychnin (sie injicirten von 0,006 bis zu 0,04 Gm. Strychnin) nicht den geringsten Einfluss. Es trat keine Spur von Erregbarkeit ein und die Thiere starben. Wurden die Frösche zuerst strychnisirt und hierauf physostigminisirt, oder wurde Strychnin und Physostigmin in den verschiedensten Verhältnissen gemischt und diese Mischung dann injicirt, so war das ständige Resultat das, dass bei allen Fröschen der Tetanus früher und viel stärker auftrat, als bei den Controllfröschen, denen man die betreffende Quantiität allein injicirt hatte.

19. Pflanzenstoffe von unbekannter Abstammung.

Pituri, ein neues narkotisches Genussmittel. — Die Expedition zur Aufsuchung des bekannten australischen Reisenden Leichardt hat uns zur Kenntniss eines bisher unbekannten, nach Art des Betels oder Tabaks benutzten Narcoticums geführt, auf welches neuholländische Zeitschriften die Aufmerksamkeit lenken und welchem sie den Namen Pituri beilegen.

In einer Mittheilung in der New South Wales Medical Gazette, Vol. III. No. VIII. Mai 1873, bemerkt Dr. G. Bennett, dass er durch Mr. Hill ein Präparat erhielt, das aus den Blättern der von den Eingeborenen des Innern als Pituri bezeichneten Pflanze gewonnen wurde. Die Blätter stammten von James Gilmour, der sie auf seiner Expedition zur Aufsuchung des bekannten Dr. Leichhardt von den Eingeborenen bekam, welche dieselben als stimulirendes Narcoticum benutzen und theilweise wie Tabak rauchen. Das Präparat war eine Flüssigkeit von spirituösem Character, als ob bei der Destillation eine Fermentation stattgefunden hätte, welche nach der Angabe von Hill in der Gabe von einem Theelöffel voll in einem Glase Wasser ein brennendes Gefühl im Magen hervorrief, worauf Schwindel und Erbrechen folgte.

Genauere Nachrichten über das *Pituri* hat schon im März 1872 Dr. Bancroft in einem Vortrage in der Queensland Philosophical Society gegeben, welcher ebenfalls von Gilmour die getrockneten Blätter erhielt. Nach Gilmours Angaben beschränkt sich der Gebrauch des Pituri auf die Männer eines Stammes, welcher sich durch die allgemeine Einführung der Circumcision auszeichnet und als Maluhta bezeichnet wird. Die alten Männer dieses Stammes kauen vor jeder ernsthaften Unternehmung eine Quantität der getrockneten Blätter, etwa einen Esslöffel voll, welche sie mit der Asche einiger verbrannter Zweige mischen; sie kauen dasselbe mit Unterbrechungen, wobei sie den Bissen hinter das Ohr placiren und schlingen schliesslich das Ganze hinunter, worauf sie sich zu ernsten Unternehmungen aufgelegt fühlen. Bei Gilmour und seinen Begleitern bewirkte das Pituri heftiges Kopfweh und die Untersuchung der Blätter in Folge Einathmung des Staubes intensives Niesen und Schleimabsonderung.

Auch in dem Tagebuche von Mr. Wills findet sich eine Erwähnung des Pituri, welcher Name von den Eingeborenen Bedscheri oder Petscheri ausgesprochen wird. Wills bezeichnet ihn als eine Mischung der eigentlichen zerkleinerten Pituriblätter mit Acaciablättern, kleinen getrockneten Beeren mit nierenförmigem Samen und unaufgeschlossenen Blüthenknospen von der Form kleiner Kappern.

Bancroft hat mit einem Aufguss der Blätter Versuche angestellt, wonach dieselben stark giftige Eigenschaften zeigen. Sie bedingen zuerst ein Stadium der Aufregung mit beschleunigter Respiration und bei Hunden und Katzen mit Erbrechen und profusem Speichelfluss. Hierauf folgen unregelmässige Muskelbewegungen und allgemeine Convulsionen, dann Lähmung der respiratorischen Function der Medulla und Tod, oder keuchende Respiration mit langen Pausen, dann beschleunigte Respiration mit Rückkehr des Bewusstseins, schliesslich normale Respiration mit allgemeinem Torpor, nicht ohne Gefahr des Lebens. Vom Munde aus wirkt das Gift weniger kräftig als bei Einführung in den Mastdarm. Unter die Haut gebracht bewirkte ein Vierteltropfen bei einer Katze Aufregung und Muskelkrämpfe.

Die Blätter sind anscheinend nicht identisch mit einem von den australischen Eingeborenen als Yarran bezeichneten Rauchmittel, welches die Blätter einer Tetranthera, eines Baumes aus der Familie der Laurineen darstellt und auch von Europäern bei asthmatischen Anfällen mit Nutzen gebraucht wird.

c. Gifte und Arzneimittel aus dem Thierreich.

1. Mollusken.

Helix Pomatium L. — Aus der Gegend von Cette berichtet Adolphe Dumas (Montpellier méd. Juin. p. 485) über die Intoxication von 5 Männern und 2 Mädchen durch den Genuss von Schnecken, welche sie im April gesammelt und kurz nach dem Einsammeln verzehrt hatten. Bei allen Personen, welche von dieser Speise genossen hatten (nicht aber bei zwei Familienangehörigen, die nicht der Mahlzeit zugesprochen hatten), stellten sich 15—20—24, in einem Falle sogar 28 Stunden nach der Mahlzeit unter Frostschauer Gastroenteritis mit Brechdurchfällen und Koliken ein, welche Kopfweh, Schwindel und Prostration nach sich zogen. Die Kranken genasen erst nach mehreren Tagen. Der Fall gehört nach Dumas zu den sog. indirecten Vergiftungen, indem die Schnecken zum grössten Theile auf Buxus sempervirens, zum Theil auch auf Evonymus und Euphorbia, gesammelt waren und durch das Verzehren der Buxbaumblätter giftige Eigenschaften erlangt hatten, übrigens auch, wie das sonst in Frankreich üblich ist, um solche indirecte Intoxicationen zu verhüten, vor dem Gebrauche nicht erst mehrtägigem Fasten unterworfen waren.

Mytilus edulis. — Nach einer Mittheilung in der Lancet (Febr. 15. p. 247) starben in Falmouth drei 6—9jährige Knaben, welche an der dortigen Bainforth Bank Muscheln gegessen hatten, binnen einer Stunde, nachdem sie in einen krampfhaften Anfall niedergestürzt waren und kurze Zeit hernach Sprache und Bewusstsein verloren hatten. Ein vierter wurde wieder hergestellt. Auch in Liverpool kamen nach Thorburn Paterson (Lancet, March 1. p. 323) zwei Todesfälle vor. Derselbe beschreibt auch einen Fall, wo ein Mann 1/2 Stunde nach dem Genusse von Muscheln eine Anschwellung und scarlatinöse Röthung mit Prickelgefühl an Gesicht, Hals und Händen bekam, woneben auch Schwindel, Injection der Bindehaut, Pupillenverengung, Trübung des Sehvermögens, Schwindelgefühl und Uebelkeit bestand. Die Anwendung eines Brechmittels stellte den normalen Zustand rasch wieder her.

2. Insecten.

Cantharides. — Eine Vergiftung einer Frau durch 15 Tropfen *Collodium cantharidatum* wird von *Schwerin* (Berl. klin. Wo-

chenschr. 44. p. 526) berichtet. Dieselbe verlief unter schweren Erscheinungen von Magenschmerzen und namentlich heftigen Blasenkrämpfen, auch mehrtägiger Albuminurie, jedoch ohne nymphomanische Symptome. Farbe und Geruch des Präparates können allerdings leicht zu Verwechslungen mit ätherischen Tincturen führen, wie eine solche diesmal mit Tinctura Valerianae aetherea vorlag.

Rhodites rosae. — Nach Clemens (Deutsche Klin. 22. p. 197) enthalten die Larven der die Fungus Cynosbati producirenden Gallwespe, Rhodites rosae, ebenso wie die der Eichenblättergalle, Cynips folii, wahrscheinlich auch diejenigen anderer Gallwespen, einen scharfen, dem Cantharidin in seiner Wirkung nahestehenden Stoff.

3. Fische.

Trachinus Draco L. — Ueber die Verletzungen, welche durch den an den Schwedischen Küsten nicht seltenen Fisch, welcher dort Fjärsing heisst, bedingt werden, hat C. Cederström (Hygiea, Febr. p. 183) einen lesenswerthen Aufsatz geschrieben, worin er die Giftigkeit des Fisches behauptet und sogar das Vorhandensein eines besonderen Giftapparates in der Nähe der vordersten Rückenflossen annimmt. Cederström weist darauf hin, dass der Fisch in allen Meeren von den Fischern gefürchtet werde und dass letztere beim Einfangen desselben mit aller Sorgfalt die vorderste Rückenflosse augenblicklich abschneiden. Man behandelt die durch den Fisch zugefügten Verletzungen in der Weise, dass man entweder die Wunde erweitert und fortwährend mit kaltem Wasser betropft oder dass man (homöopathisch oder sympathetisch) die rohe Leber des Fisches verzehrt, oder man gebraucht auswendig Hämusöl (Oel der Leber von Chimaera monstrosa) oder man legt eine Ligatur dicht oberhalb der Wunde an. Das erste Symptom ist ein heftiger Schmerz, dann folgt, wenn die Ligatur nicht rasch geschieht, Anschwellung, welche schnell nach oben steigt, Fieber, Mattigkeit und Herzklopfen; ist die Läsion, wie meist, am Finger geschehen, so folgen gewöhnlich tiefe Geschwüre mit Abstossung von Knochenstücken und die Patienten sind meist Monate lang ausser Stande, die Hand zu gebrauchen. Cederström hat in zwei Fällen von Fingerverletzung (bei einem 8- und einem 10jährigen Knaben) Liquor Ammonii caustici mit Erfolg angewandt.

Fäulnissgift. — C. Reisz theilt eine Vergiftung von 4 Personen in einer Familie durch *Häring in Gelée* mit einem Todesfall in 24 Stunden in der Hospitalstidende 15de Årg. S. 33 mit. Es handelt sich hier unzweifelhaft um eine Vergiftung durch verdorbene Nahrungsmittel, welche sich auf eine bestimmte Mahlzeit hinführen lässt. In einem Haushalte, welcher aus 6 Personen bestand, wurden vier gleichzeitig von heftigen, ganz gleichartigen Symptomen ergriffen. Es fiel Verdacht auf die Mittagsmahlzeit

am Tage vorher, deren eines Gericht Häring in Gelé gebildet hatte, das indessen schon 8 Tage vorher bereitet und in den Vorrathskeller gestellt war. Als es gebraucht werden sollte, zeigte sich, dass es von einer Lage Schimmel überzogen war, der abgekratzt wurde. Zwei von der Familie (die nicht ergriffen waren) assen nichts von diesem Gerichte. Dagegen ergab sich, dass die Heftigkeit der Krankheit bei den 4 Patienten in genauer Uebereinstimmung mit der Menge stand, welche sie von dieser Speise genossen hatten. Die Möglichkeit anderer Arten Vergiftungen (unreiner Kochgeschirre, Alkaloide u. s. w.) konnten bestimmt ausgeschlossen werden. Die Krankheit hatte eine Incubation von ungefähr 16 Stunden, welche in vollkommenen Wohlbefinden hingingen, alle Patienten hatten Erbrechen, Cardialgie, Angst und Depression, starkes Mattigkeitsgefühl, kühle, trockne Haut, rauhe Zunge mit trockner Mundschleimhaut, sparsame Urinentleerung, kleinen, ruhigen Puls, schwere, heisere Sprache und characteristische, zusammenschnürende Schmerzen im Verlaufe des Schlundes und der Speiseröhre. Bei dem am schlimmsten Ergriffenen — einen Knaben von 2 Jahren, der nach 25-stündiger Krankheit starb — stiegen die zusammenschnürenden Halsschmerzen zu vollständigem Oesophagismus, die schwere Sprache zu Aphonie, das sparsame Urinablassen zu Urinsuppression, der kleine Puls wurde unfühlbar, und dazu kam Pupillendilatation, Schielen und Ptosis. Die Leicheneröffnung ergab nur leichte Zeichen einer Gastritis, war aber übrigens wie die chemische Analyse vollkommen negativ. Die Reconvalescenz war sehr langsam, 2—3 Wochen. Der Verfasser zeigt, dass diese Fälle sehr den Vergiftungen gleichen, welche durch verdorbene Nahrungsmittel (Wurst, Käse, Fisch) verursacht wurden.

4. Amphibien.

Bufo cinereus und *viridis L.* — Nach einer Mittheilung von Domenice Fornara (Rivista clinica di Bologna. Ottobre. p. 297) hat Prof. Casale im Krötengifte ein als *Bufidin* bezeichnetes basisches Princip entdeckt, welches aus demselben mit Aether oder Amylalkohol ausgezogen werden kann. Ausser demselben enthält der Krötensaft noch eine harzähnliche Substanz, Farbstoffe, Fette und Proteïnverbindungen. Das Bufidin ist fest, farblos und amorph, wenig in kaltem und reichlich in warmem Wasser löslich, am löslichsten in Alkohol und Amylalkohol, Aether und Chloroform; die Lösungen werden an der Luft gelblich. Es bläut geröthetes Lackmuspapier schwach, ist nicht flüchtig und verbrennt mit Hinterlassung vieler Kohle und unter Entwickelung von Dämpfen, deren Geruch an frischen Krötensaft erinnert. Mit Säuren bildet es Salze, welche jedoch nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden. Fornara hat mit diesem Bufidin toxikologische Versuche angestellt. Bei Fröschen bedingt es in sehr rapider Weise Stillstand des Herzventrikels und Ueberfüllung der

Vorhöfe mit röthlichem Blute, ebenso Stillstand der Lymphherzen, während die Respiration noch einige Zeit anhält, endlich rasches Starrwerden der Muskeln. Fornara hat ausserdem mit dem getrockneten Krötengifte verschiedene Versuche an Thieren gemacht, aus denen die Giftigkeit dieses Stoffes zur Evidenz hervorgeht. Die Giftigkeit zeigt sich sowohl bei Wassersalamandern (Triton cristatus), bei denen ebenfalls der Herzstillstand in gleicher Weise stattfindet, als bei Fröschen, Eidechsen, Schildkröten und Coluber Aesculapii; dagegen wirkt das Krötengift nicht giftig auf die Kröte selbst, wenn man dasselbe subcutan anwendet und zwar ist es dabei gleichgültig, ob das Gift von einer andern Species von Bufo herrührt, so dass nach Fornara's Versuchen Bufo viridis durch das Gift von Bufo cinereus nicht getödtet wird und umgekehrt. Das Igel Kröten ohne Schaden verzehren, hat Fornara wiederholt gesehen.

d. Allgemeine toxicologische Studien.

1) *Methode zur Zerstörung der organischen Substanz zur Auffindung von Metallgiften.* — F. Selmi (aus den Acten der Academie von Bologna in Ber. Chem. Ges. 6. 141, Centralblatt Nr. 20. p. 312) gibt in Bezug hierauf Folgendes an: Die Substanz wird mit concentrirter Schwefelsäure zerstört, mit überschüssigem Natriumcarbonate versetzt und eingetrocknet, der Rückstand dann in einem langhalsigen Kolben im Sandbade zum Glühen erhitzt. Hierbei verbrennt die organische Substanz auf Kosten des Sauerstoffs des sich reducirenden Sulphates und die geschmolzene Masse enthält die Metalle zum Theil als in dem Schwefelnatrium lösliche Metalle. Schwefelquecksilber sublimirt in dem Halse des Kolbens.

2) *Möglicher Irrthum bei Anwendung des Stas-Otto'schen Verfahrens zum Nachweis der Alkaloide.* — Selmi (aus den Acten der Academie zu Bologna mitgetheilt im Bericht der deutschen chem. Gesellsch. 6. p. 142) erhielt bei Behandlung von gefaulten als auch von frischen Eingeweiden nach dem von Otto modicirten Verfahren von Stas zur Aufsuchung von Alkaloiden einige Male eine Substanz, welche sich gegen jodirtes Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Nessler'sches Reagens, Phosphormolybdänsäure etc. wie Alkaloide verhält und leicht zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Ausgezeichnet ist jene Substanz durch stark oxydirende Eigenschaften und durch eine violettrothe Reaction mit warmer Schwefelsäure. Selmi hat sich überzeugt, dass jene Reactionen weder von Tyrosin noch von Leucin, Glycin, Kreatin oder Kreatinin herrühren.

5) *Untersuchungen über einige Alkaloide in gerichtlich-chemischer Beziehung.* — H. Struve in Tiflis (Zeitschr. für analyt. Chemie XII. 2. p. 164) gibt Untersuchungen über einzelne Alkaloide an, welche Interesse für die forensische Chemie gewähren.

a. *Nicotin und Colchicin.* Bei einer in Tiflis vorgekommenen Vergiftung wollte Malinin im Magen des Verstorbenen gleichzeitig Nicotin und Colchicin gefunden haben, während Struve nur die Gegenwart von Nicotin feststellen konnte. Um den von Malinin aufgeworfenen Einwand, dass das Fehlschlagen der Colchicinreactionen davon herrühre, dass das Untersuchungsobject (Extract des Mageninhaltes) dem Einflusse des directen Sonnenlichtes ausgesetzt gewesen sei, zu prüfen, stellte Struve mit Lösung von Colchicin Versuche über die Einwirkung der Sonnenstrahlen an und fand, dass in der That bei 5wöchentlichem Hinstellen in der Sonne die Reactionen mit Salzsäure, rauchender Salpetersäure, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure und salpetersäurehaltiger Schwefelsäure nicht mehr eintreten, während sie bei dunkel aufbewahrter Lösung nicht alterirt wurden. Das Ausbleiben der Reaction mit Phosphormolybdänsäure beweist, dass die alkaloidische Natur des Colchicins völlig aufgehoben wird.

b. *Piperin.* Struve hatte ein Pulver zu untersuchen, das als Piperin von England aus als ein vortreffliches Mittel gegen Wechselfieber mitgebracht war, und in der That in Bezug auf Eigenschaften Aehnlichkeit mit Piperin zeigte, jedoch gegen Reagentien sich durchaus anders verhielt. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf das Original verweisen.

c. *Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Alcaloide.* Struve glaubt, dess die verhältnissmässig geringe Benutzung der Phosphormolybdänsäure als Reagens auf Alkaloide bei forensisch-chemischen Untersuchungen darauf beruhe, dass die Niederschläge, welche dasselbe in Alkaloidlösungen erzeugt, noch nicht genauer chemisch geprüft sind, und hat daher Gelegenheit genommen, diesem Mangel in Bezug auf Strychnin, und Brucin, Colchicin, Daturin, Morphin und Chinin abzuhelfen.

Phosphormolybdänsaures Strychnin stellt nach dem Trocknen an der Luft eine hellgelbe amorphe Masse dar, die sich in concentrirter Schwefelsäure nach und nach auflöst und zwar mit violetter Farbe. Diese Farbenerscheinung erfolgt auch schneller, wenn man die Masse etwas erwärmt, doch tritt dabei nur eine hellrosa Farbe auf. Setzt man einer solchen Lösung nach dem vollständigen Erkalten ein kleines Körnchen von chromsaurem Kali zu, so tritt augenblicklich die bekannte Reaction ein.

Trocknes phosphormolybdänsaures Strychnin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilösung mit gelber Farbe auf. Diese Lösung gibt nach dem freiwilligen Abdampfen an der Luft einen hellgelben Rückstand, der sowohl mit concentrirter Schwefelsäure, als auch später mit chromsaurem Kali die angeführten Reactionen gibt.

Das phosphormolybdänsaure Colchicin stellt nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel grünlichbraune Masse dar, die sich in Aetzkali mit gelber Farbe auflöst, während blaues Molybdänoxyd sich ausscheidet. Nach dem Abdampfen an der Luft erhält man einen dunkelbraunen Rückstand, der sich in concentrirter Schwefelsäure erst mit einer schmutzigen, dann gelben Farbe auflöst.- Auf Zusatz von Kalilösung tritt wieder Rothfärbung ein.

Die trockne Verbindung löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure ins Röthliche übergeht. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit der Masse eine dunkelbraune Lösung, die beim Erwärmen in eine braune übergeht. Die Lösungen in Säuren nehmen auf Zusatz eines Ueberschusses von Kalilösung eine rothe Färbung an.

Als ein besonderes Verhalten des phosphosmolybdänsauren Morphins gibt Struve Folgendes an: Behandelt man diese Verbindung, eiuerlei ob im feuchten Zustande, oder nach dem vollständigen Austrocknen, mit einigen Tropfen einer Kalilösung in einer Porcellanschale, so färbt sich die Lösung augenblicklich mehr oder weniger intensiv blau. Diese Farbe verändert sich aber überaus rasch, geht in eine bräunliche und dann in eine orange über, die sich durch Beständigkeit auszeichnet. Zur Hervorrufung dieser Reaction sind nur Spuren des Niederschlages erforderlich. Hat man in einem Porcellanschälchen den auf Morphin zu prüfenden Niederschlag und lässt über derselben die Kalilösung hinfliessen, so bildet sich von dem Niederschlag aus ein Flüssigkeitsstreifen, der an den Rändern blau ist, im Innern aber die deutlichste orange Farbe zeigt.

Lässt man derartige mit Kali behandelte Lösungen an der Luft stehen, so nimmt die Farbe durchaus nicht ab, sondern sie tritt bei dem langsamen Abdampfen noch deutlicher hervor und bei gehöriger Concentration bilden sich in der Flüssigkeit orange gefärbte Tropfen, die unter dem Mikroskop betrachtet werden können. Es können also auf diese Weise selbst noch Spuren von Morphin entdeckt werden.

4) *Verhalten des Digitalins und anderer Glykoside gegen Gallensäure.* — Bekanntlich ist der Nachweis von Digitalin bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil es dabei meist in einer Form erhalten wird, welche die Wirkung der Reagentien erschwert. Bei Anwendung des Verfahrens von Stas und Otto bekommt man den grössten Theil des Digitalins als harzartigen Rückstand, während nur der kleinste Theil in die alkalische Aetherlösung übergeht. Aus letzterer erhalten, ist es von Delphinin nicht zu unterscheiden, das mit Bromwasser und concentrirter Schwefelsäure dieselbe rothe Färbung gibt wie Digitalin und auch gegen Phosphorsäure sich wie letzteres und Aconitin verhält. Aus dem Auszuge mit saurem Aether glückt es nur selten die Bromwasserreaction zu erhalten.

Als eine empfindlichere Reaction des Digitalins und anderer Glykoside bezeichnet A. Brunner (Bericht d. deutschen chem. Gesellsch. 6. p. 96, Archiv d. Pharmacie April p. 345) die Pettenkofer'sche Gallenreaction. Die geringste Spur Digitalin in Wasser gelöst und mit einer verdünnten wässrigen Auflösung von eingetrockneter Galle versetzt, gibt nach dem Zufügen von concentrirter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit sich etwa auf 70° erwärmt, eine prächtig rothe Färbung. Operirt man so, dass die Schwefelsäure sich nicht mit der wässrigen Lösung mischt, so bekommt man anfangs eine rothe Zone, die sich allmälig über der ganzen Lösung ausbreitet. Diese rothe Zone tritt noch ganz scharf an einem Ccm. einer Aufkochung von 0,3 Grm. Fingerhutblättern in 180 Grm. Wasser ein. Mittelst derselben kann 0,03 Grm. Digitalin in einem Schoppen bairischen Bieres nachgewiesen werden, was durch die Schwefelsäure-Bromreaction nicht möglich ist. Dem Umstand, dass Amygdalin, Phlorizin, Salicin, Quercitrin, Aesculin, Glycyrrhizin und wohl alle Glykoside diese Reaction in fast gleich scharfer Weise geben, macht insbesondere bei der Untersuchung auf Digitalin den physiologischen Nachweis dieses Herzgiftes unentbehrlich. Wein- und Milchsäure, Colchicin, Pikrotoxin, Atropin, Delphinin und Aconitin geben die Gallenreaction nicht. Bei Narkotin, Veratrin und anderen Alkaloiden, welche sich allein schon mit Schwefelsäure roth färben, tritt diese Rothfärbung auch auf Zusatz von Galle ein.

5) *Ueber fremde Bitterstoffe im Bier.* — R. Hoffstedt (Upsala Läkareför. Förh. VII. p. 431) hat die gewöhnlichsten Hopfensurrogate, Kokkelskörner, Fieberklee, Quassia, Wermuth, Coloquinten und Pikrinsäure in Bezug auf ihre Reactionen untersucht, indem er zu gewöhnlichen sogenannten schwedischen Dünnbier Hopfen oder eins der sogenannten Hopfensurrogate hinzusetzte und an der Mischung die verschiedenen in der Literatur angegebenen Reactionen prüfte, wobei das Pikrotoxin als das gefährlichste Hopfensurrogat besondere Berücksichtigung fand. Hauptsächlich benutzte der Verfasser das verschiedene Verhalten der angegebenen Bitterstoffe zu Bleiessig und Gerbsäure und ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, Spiritus und Aether und stellt mit Hülfe dieser folgendes Schema auf:

I. Fällen mit Bleiessig:

Lupulin wird nicht von Gerbsäure gefällt, von Aether und Spiritus, aber nicht von Wasser gelöst.

II. Nicht fällbar mit Bleiessig, können aber nach Entfernung des Bleies mit HS durch Gerbsäure getrennt werden.

a) Von Gerbsäure wird nicht gefällt:

Pikrotoxin, löslich in Aether, Spiritus und Wasser.

b) Von Gerbsäure wird gefällt:

Menyanthin, schwer gelöst von Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser und bei Abdampfung gefällt: braun, sodann violett, von concentrirter SO_3 gefärbt.

Quassiin, wird schwer von Aether gelöst, löslich in 222 Th. kaltem Wasser, wird nicht von concentrirter SO_3 gefärbt.

Colocynthin, unlöslich in Aether, leicht löslich in kaltem Wasser, wird roth, später braun, von concentrirter SO_3 gefärbt.

Was das Verfahren von Hoffstedt anlangt, so wird nach vorsichtiger Verdunstung der Untersuchungsflüssigkeit zur Syrupconsistenz und Entfernung des Gummis mittelst Alkohols, sowie des Zuckers mittelst Aether das Lupulin mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat wird auf fremde Bitterstoffe untersucht, welche sogleich bei Concentration sich durch den ekelhaften bittern Geschmack, den sie dem Filtrate verleihen, zu erkennen geben. Gibt nun wirklich der Geschmack zu erkennen, dass ein Bitterstoff sich vorfindet, so wird Gerbsäure tropfenweise zugesetzt, wodurch Colocynthin, Menyanthin und Quassiin ausgefällt und sodann leicht mittelst Aether oder Wasser getrennt werden, während das Pikrotoxin und Absinthin in Lösung verbleiben, von welchem das erste bei Abdunstung leicht krystallisirt, das letztere als gelbe, in Wasser beinah unlösliche Masse zurückbleibt. Die Fällung, welche mit dem Bleiessig erhalten wird, prüft Hoffstedt zur Gewinnung grösserer Sicherheit auf Lupulin. Was schliesslich die Pikrinsäure betrifft, so entdeckt man sie leicht mittelst der alten, sehr empfindlichen Reaction, wo in die Flüssigkeit ein weisser Wollfaden gelegt wird, welche von der Pikrinsäure sich ächt gelb färbt.

Mit Anwendung der oben angegeben Methode hat Verf. 2 Biersorten aus Upsala, 2 aus Stockholm und Porter aus Stockholm untersucht. Der letztere enthielt Quassin und die eine von den Biersorten aus Upsala enthielt einen fremden Bitterstoff, welcher Absinthinreaction gab, eine von den Biersorten Stockholms enthielt auch einen fremden Bitterstoff, welcher wahrscheinlich Menynanthin war.

Kubicky (Lit.-Vzchn. Nr. 489, auch Russ. Ztschr. f. Pharm. 15. 16) hat die von Dragendoff angegebene Ausschüttelungsmethode zum Nachweise von Alkaloiden u. a. Giften auf die Nachweisung von Bitterstoffen im Bier angewendet, von welche letzteren er, da Pikrotoxin, Pikrinsäure u. a. Hopfensurrogate bereits früher ins Auge gefasst wurden, die Bitterstoffe der *Quassia*, *des Wermuths, des Fieberklees, von Cnicus benedictus*, *Ledum palustre*, *Aloë und Cetraria Islandica* — also noch einige Stoffe mehr als Hoffstedt — berücksichtigte. Das auf successives Schütteln der zu untersuchenden Flüssigkeit in alkoholischer und saurer Lösung mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform gegründete Verfahren Dragendorffs fand im Jahresberichte (Jahrg. 1866 p. 467 und 1867 p. 549) bereits wiederholte Besprechung, so dass eine detaillirte Schilderung desselben hier unterbleiben kann. Die von Dragendorff und Kubicky in Hinsicht der als Bierverfälschungsmittel dienenden Bitterstoffe fasst W. in der unten folgenden Uebersicht zusammen. Es geht aus derselben hervor, dass viele der untersuchten Stoffe durch verschiedene Extractions-

mittel zu gewinnen sind. Möglicherweise geht nach wiederholten Ausschüttelungen mit Benzin gie ganze Menge des Bitterstoffes in dieselbe über, so dass im Chloroform keine Reaction erhalten wird. Indessen empfiehlt Kubicky wiederholte Ausschüttelung mit Benzin nur in denjenigen Fällen, wo schon bei der ersten Untersuchung eine Andeutung über eine gewisse Verfälschung sich ergibt, die Menge des dazu benutzten Stoffes aber zu gering ist, um deutliche Reactionen zu geben.

A. Ausschütteln in saurer Lösung.

I. Rückstand der Petroleumätherausschüttelung.

1. Derselbe ist krystallinisch, gelblich und schwerflüchtig. Die Lösung in Schwefelsäure bleibt gelb, Cyankalium und Kalilauge färben beim Erwärmen blutroth. Färbt Baumwolle gelb . . *Pikrinsäure.*

2. Er ist amorph, weiss, scharfschmeckend und hautröthend . . *Capricin.*

II. Rückstand der Benzinausschüttelung.

1. Er ist krystallinisch.

a) Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth . . . *Aloëtin.*

b) Er ist bitter, Kalilauge färbt ihn gelb, nach Erwärmung braun . . . . *Daphnin.*

2. Er ist amorph.

a) Schwefelsäure färbt rothbraun, Tannin fällt . . . *Quessin.*

b) Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Geruch des Menyanthols mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen . . . . *Menyanthin.*

c) Schwefelsäure färbt blutroth, später braunroth, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus . . . . *Cnicin.*

d) Schwefelsäure löst braun, später violettbraun, ebenso Fröhde's Reagens . . . . *Absynthiin.*

e) Schwefelsäure löst hochroth, Fröhde's Reagens schön kirschroth, Gerbsäure fällt gelbweiss . . . . *Colocynthin.*

f) Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun, trübe . *Erythrocentaurin?*

g) Schwefelsäure färbt rein braun, Kalilauge gelb, nach Erwärmung braun, Tannin fällt nicht. Salpetersäure von 1,42 färbt roth . . . . *Gentianbitter?*

(Ausserdem eventuell ein Rest des Capsicins.)

III. Rückstand der Chloroformausschüttelungen.

1. Er hinterbleibt nach dem Verdünsten krystallinisch.

a) Er reagirt nicht alkaloidisch.. Schwefelsäure löst schön gelb; mit Salpeter gemengt, dann durchfeuchtet mit Schwefelsäure und endlich mit concentrirter Natronlauge versetzt, färbt sich ziegelroth . . . . *Pikrotoxin.*

b) Er reagirt alkaloidisch . . . . *Opiumalkaloide.*

2. Er ist amorph.

a) Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurroth . . . . Rest des *Aloëtins.*

b) Er ist bitter, Kalilauge färbt gelb, durch Auflösung in Benzin lässt er sich umkrystallisiren . . . . Rest des *Daphnins.*

c) Er ist in Aether unlöslich.

α. Schwefelsäure färbt sich braun, Tannin fällt . . . . . Rest des *Quassins.*

β. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt Geruch des Menyanthols mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung der übrigen Tropfen . . . . Grösserer Theil des *Menyanthins.*

γ. Schwefelsäure färbt blutroth dann braunroth, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tröpfchen aus . . . . . Rest des *Cnicins.*

d) Er ist in Aether löslich.

α. Schwefelsäure löst braun, später violett-blau, ebenso Fröhde's Reagens . . . . Rest des *Absynthiins.*

β. Schwefelsäure färbt braun, Salzsäure löst grünlich, nach Erwärmung wird die Flüssigkeit braun trübe und scheidet ölige Tropfen aus . . . . . Grösser Theil des *Erythrocentaurins?*

B. Ausschütteln aus ammoniakalischer Lösung.

I. Rückstand der Benzinausschüttelung.

Er ist krystallinisch.

1. Er wirkt pupillenerweiternd.

a) Platinchlorid fällt die wässrige Lösung nicht, Schwefelsäurelösung zeigt beim Erwärmen eingenthümlichen Geruch . *Atropin.*

b) Platinchlorid, in der gerade nöthigen Menge angewendet, fällt . . . . *Hyoscyamin.*

2. Er wirkt nicht pupillenerweiternd.

Die Schwefelsäurelösung wird mit Ceroxyd blau . *Strychnin.*

II. Rückstand der Chloroformausschüttelung.

1. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.

a) Diese Lösung färbt sich beim Erwärmen wenig. Sie wird,

nachdem sie wieder erkaltet, mit Salpetersäure violett. Eisenchlorid bläuet den Stoff, Fröhde's Reagens löst ihn sogleich violett . . . . *Morphin.*

b) Die Lösung wird in der Wärme blauviolett . . *Papaverin.*

2. Schwefelsäure löst grünbraun und die Lösung wird beim Kochen blutroth . . . . *Narcein.*

III. Rückstand der Alkoholausschüttelung.

(Diese Ausschüttelung muss nur dann vorgenommen werden, wenn die Anwesenheit des Salicins vermuthet wird.)

Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure . . . . *Salicin.*

I. Namen-Register.

II. Sach-Register.

Druck der Univers.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

4.

3.

1.

2.

Pharmaceutischer Jahresbericht für 1873 pag.126.

